

Untersuchungen zur Stabilität von Tensidschäumen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Christian Fehn

aus Kronach

Bayreuth 2006

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation.

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit von Februar 2003 bis Mai 2006 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard Platz angefertigt.

Zulassung zur Promotion:	18.10.2006
Annahme der Dissertation:	16.01.2007
Datum des wissenschaftlichen Kolloquiums:	26.02.2007

Prüfungsausschuss:

<i>Vorsitzender:</i>	<i>Prof. Dr. Helmut Alt</i>
<i>Erstgutachter:</i>	<i>Prof. Dr. Gerhard Platz</i>
<i>Zweitgutachter:</i>	<i>Prof. Dr. Alexander Böker</i> <i>Prof. Dr. Rainer Schobert</i>

**"Des is wia bei jeda Wissenschaft,
am Schluß stellt sich dann heraus, dass alles ganz anders war."**

KARL VALENTIN (1882 – 1948)

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung und Problemstellung.....	1
2	Theorie.....	6
2.1	Schaumstruktur.....	6
2.2	Schaumstabilität.....	6
2.2.1	Gibbs-Marangoni-Effekt.....	12
2.2.2	Stratifikation und Stabilisierung durch flüssigkristalline Strukturen.....	14
2.2.3	Die Stabilität dünner Filme.....	15
2.2.4	Biliquid Foams.....	20
2.3	Schaumzerstörung.....	21
2.3.1	Mechanismen der Schaumzerstörung.....	22
2.3.1.1	Langsame Entschäumer.....	23
2.3.1.2	Schnelle Entschäumer.....	23
2.3.1.3	Einfluss von im Öl implementierten hydrophoben Partikeln.....	25
2.3.1.4	Einfluss der Spreitung auf die Entschäumerwirkung.....	26
2.3.1.5	Entschäumerdeaktivierung.....	28
3	Methoden und verwendete Substanzen.....	29
3.1	Herstellung von Öl-Compounds.....	29
3.2	Schüttelmethode zur Schaumerzeugung.....	30
3.3	Sprudelmethode zur Schaumerzeugung.....	31
3.4	Präparative Gelherstellung.....	32
3.4.1	Ölreiche Gele.....	32
3.4.2	Wasserreiche Gele.....	33
3.5	Viskosität und Rheologie.....	33
3.6	Kontaktwinkelmessungen.....	34
3.6.1	Apparativer Aufbau.....	35
3.6.2	Probenpräparation.....	35
3.7	Grenzflächenspannungsmessungen.....	36
3.8	Dichtemessungen.....	39
3.9	Spreitungsmessungen.....	39
3.10	Dynamische Lichtstreuung.....	40

3.11	Mikroskopie und Strukturaufklärung	41
3.12	Reinigungsprozeduren	43
3.13	Verwendete Substanzen	43
4	Charakterisierung des Schaumverhaltens reiner Tensidlösungen.....	46
4.1	Natriumcaprylat (Natriumoktanoat, NaCap) - Schaum	46
4.1.1	Untersuchungen zur Schaumbildungsfähigkeit	46
4.1.2	Untersuchungen zur Schaumstabilität.....	47
4.2	Natriumdodecylsulfat (SDS) - und TritonX-100 (TX-100) - Schaum	55
4.2.1	Untersuchungen zur Schaumbildungsfähigkeit	56
4.2.2	Untersuchungen zur Schaumstabilität.....	58
4.3	Zusammenfassung.....	67
5	Charakterisierung des Schaumverhaltens von Tensidlösungen in Gegenwart von Silikonölen bzw. Silikonöl-Compounds.....	68
5.1	Bartsch-Methode	68
5.1.1	Einfluss reiner Silikonöle.....	70
5.1.2	Wirkung von Silikonöl-Compounds	75
5.2	Untersuchungen zur dynamischen Entschäumerdeaktivierung: Sprudelmethode	95
5.3	Zusammenfassung.....	105
6	Untersuchungen an silikonöltreichen Gelen als Modellsystem für die Grenzfläche Silikonöl/ Wasser	106
6.1	Phasenverhalten reiner Silikonöle.....	107
6.1.1	Grundlegende Charakterisierung	107
6.1.2	Phasenverhalten für $c_T > c_T^{max}$	113
6.1.3	Einfluss der Viskosität der wässrigen Phase auf das Phasenverhalten	120
6.1.4	Analyse der Tröpfchengrößenverteilung	126
6.1.5	Einfluss der Viskosität der Ölphase auf das Phasenverhalten	130
6.2	Einfluss des Phasenverhaltens von Silikonölen durch die Implementierung silikatischer Spezies	132
6.2.1	Grundlegende Charakterisierung	132
6.2.2	Bewertung eines Wirkungssynergismus	141
6.2.3	Einfluss eines variierenden Gewichtsanteils silikatischer Komponenten auf die	

	Gelstabilität	145
6.2.4	Einfluss von Lagerungsdauer/ Erhitzungszeit der Silikonöl-Compounds auf die Gelstabilität	148
6.2.5	Langzeitstabilität von silikonöltreichen Gelen bei Implementierung von Silikonharz ..	151
6.3	Zusammenfassung und Diskussion.....	152
7	Untersuchungen zur Stabilität wasserreicher Gele.....	155
8	Kontaktwinkeluntersuchungen mit einer oder zwei flüssigen Phasen.....	158
8.1	Benetzungsverhalten auf hydrophilen Glasoberflächen.....	158
8.1.1	Benetzungsverhalten in Gegenwart von Luft als beteiligter Phase.....	158
8.1.2	Benetzungsverhalten von Ölen bei wässriger Umgebungsphase.....	159
8.1.3	Benetzungsverhalten durch Wasser oder Tensidlösungen an hydrophilen Glasoberflächen in Silikonöl	161
8.1.3.1	Wirkung unaufgerauter Glasoberflächen	161
8.1.3.2	Wirkung aufgerauter Glasoberflächen	167
8.2	Benetzungsverhalten auf hydrophobierten Glasoberflächen.....	172
8.2.1	Benetzungsverhalten in Gegenwart von Luft als beteiligter Phase.....	172
8.2.2	Benetzungsverhalten von Ölen bei wässriger Umgebungsphase.....	175
8.2.3	Benetzungsverhalten durch Wasser oder Tensidlösungen an hydrophobierten Glasoberflächen in Silikonöl	177
8.3	Zusammenfassung.....	184
9	Untersuchungen an ebenen Schaumfeldern: Spreitung und Schaumzerstörung	185
9.1	Zum Spreitungsverhalten der Silikonöle auf Wasser bzw. wässrigen Tensidlösungen.....	185
9.2	TX-100-Schäume auf Lösungsoberflächen ohne Ölzusatz.....	185
9.3	Einfluss von Silikonölen auf das Schaumverhalten	192
9.3.1	Kugelschaumsystem.....	192
9.3.2	Polyederschaumsystem	195
9.4	Einfluss von Kieselsäure/ Silikonöl-Mischungen auf das Schaumverhalten	197
9.4.1	Kugelschaumsystem.....	197
9.4.2	Polyederschaumsystem	200
9.5	Einfluss von Silikonharz/ Silikonöl-Mischungen auf das Schaumverhalten	201

9.5.1	Kugelschaumsystem.....	201
9.5.2	Polyederschaumsystem	205
9.5.3	Zum Einfluss der Compound-Herstellung	205
9.5.4	Zum Einfluss der Silikonharzzusätze auf die Grenzflächenspannungen	206
9.6	Zum Kieselsäure/ Silikonharz-Synergismus auf das Schaumverhalten	213
9.6.1	Tensidsystem 1 mM TX-100	213
9.6.2	Tensidsystem 30 mM SDS.....	216
9.7	Durchstichexperimente an Einzelfilmen	217
9.8	Zusammenfassung.....	221
10	Verhalten von Kieselsäure-Partikeln im Silikonöl sowie an der Phasengrenze Öl/ wässrige Lösung	222
10.1	Untersuchungen zum Halo-Phänomen	224
10.1.1	Charakterisierung des Halo-Effekts	227
10.1.2	Mikroskopische Untersuchungen zum Halo-Effekt.....	231
10.2	Untersuchungen zum Sedimentationsverhalten.....	235
10.3	Diskussion	241
11	Zusammenfassung.....	243
12	Summary.....	246
13	Literaturverzeichnis.....	249
14	Anhang	256
14.1	$V_L(t)$ - und $V_B(t)$ -Verläufe von NaCap-Schäumen	256
14.2	Variation des AK350-Gehalts in 30 mM SDS-Schaum	261
14.3	$V_F(t)$ -Verläufe in Schaumexperimenten nach der Sprudelmethode	262
14.4	Grenzflächenspannungsmessungen.....	268
14.5	Benetzungsverhalten durch Wasser oder Tensidlösungen an hydrophobierten Glasoberflächen in Silikonöl	269
14.6	Zum Spreitungs- und Schaumzerstörungsverhalten auf ebenen Schaumfeldern.....	274
14.7	Dynamische Lichtstreuung.....	275

1 Einleitung und Problemstellung

Schäume sind eine spätestens seit der Antike geachtete und sprachlich gewürdigte Naturerscheinung. So beschreibt bereits um ca. 700 v. Chr. der Geschichtsschreiber *Hesiod* die Geburt der *Aphrodite* (Beiname „die Schaumgeborene“) aus den mit dem Meer verbundenen Genitalien des *Uranos* mit den Worten „... bis schließlich ein weißer Ring von Schaum sich hob um das göttliche Fleisch“^[1] (gr. ἀφρός, aphros = Schaum).

Im Sinne einer wissenschaftlichen Definition stellen Schäume eine Dispersion von Gas in einer Flüssigkeit dar, wobei die Flüssigkeit die kontinuierliche Phase konstituiert.^[2] Diese Begriffsbestimmung dient auch als Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit vorrangig untersuchten Systeme. Gleichwohl darf trotz dieser Definition, die sich eng an der landläufigen Auffassung von der Beschaffenheit von Schäumen orientiert, nicht außer Acht gelassen werden, dass der Terminus „Schaum“ heute in Wissenschaft und Technik in einem weiter gefassten Sinne Verwendung findet. So umschließt der Begriff also auch solche Systeme wie feste Schäume (z.B. Metallschäume^[3], Polyurethanschäume^[4]), *biliquid foams*, die sich aus zwei Flüssigkeitsphasen zusammensetzen^[5], oder gar Quantenschaum, der ein quantenmechanisches Konzept zur Beschreibung der Raumzeit repräsentiert.^[6, 7]

Gas/ Flüssigkeits-Schäume finden mannigfach und vielgestaltig in einer Reihe industrieller und technischer Prozesse Anwendung.

So nutzt man vor allem Lösungen von perfluorierten Tensiden und/ oder Proteinen zur Erzeugung von Schäumen, die erfolgreich bei der Bekämpfung von Treibstoffbränden eingesetzt werden. Die Wirkung solcher **Feuerlöschschäume** beruht auf drei Effekten: zum einen unterbindet ein auf einer brennenden Oberfläche aufgebrachter Schaumteppich die Zufuhr des für den Verbrennungsvorgang nötigen Sauerstoffs, zum anderen vermag die Auftragung eines Feuerlöschschaums die brennende Flüssigkeit auf Temperaturen unterhalb ihres Zündpunktes abzukühlen und schließlich vermindert die Oleophobie perfluorierter Tenside die Spreitung entzündlichen Materials über die Schaumfilmoberflächen, wodurch mithin dessen Verdampfungsrate erheblich reduziert wird.^[8]

Beim **Flotations-Verfahren** werden Schäume eingesetzt, um eine Auftrennung von Stoffgemischen nach der jeweiligen Benetzbarkeit der Einzelkomponenten zu erwirken. Beispielsweise wird bei der Erzaufbereitung eine Suspension des bergmännisch abgebauten Materials, die mit schaumstabilisierenden Additiven versetzt wird, aufgeschäumt. Metallreiche

Partikel reichern sich aufgrund ihrer Hydrophobie an der Wasser/ Luft-Grenzfläche des Schaums an und lassen sich abschöpfen, wohingegen metallarme Bestandteile aufgrund ihrer Hydrophilie im wässrigen Medium dispergiert verweilen und durch die flüssige Phase des Schaums abfließen.^[8]

Weiterhin finden Schäume Verwendung im Hinblick auf eine verbesserte Nutzung der Erdölreserven (*enhanced oil recovery*, EOR) im Rahmen der **Tertiärförderung**. Hierbei werden Schäume durch poröse Gesteinsschichten gepumpt, die bis zu 80 % des nicht durch die Primär- und Sekundärförderung ausgebeuteten Öls enthalten können. Das Einpressen von Fördergasen in Form von Schäumen sowie eine rheologische Regulation der Schaumeigenschaften ermöglichen mithin nicht nur eine Erhöhung der geförderten Ölausbeute, sondern finden auch Anwendung in der Steuerung des Gasflusses durch das Porensystem.^[9]

Die gemeinhin wohl geläufigste Begegnung mit Schäumen indes findet man im Bereich **Kosmetik, Haarpflege** sowie **Wasch- und Reinigungsmittel** vor. Interessanterweise fungieren auf diesen Sektoren Schäume jedoch häufig vielmehr als verkaufsstrategische Elemente denn als funktionelle Produktbestandteile. Während effiziente Körperpflege- und Reinigungsartikel nicht auf eine bei ihrer Anwendung auftretende Schaumentwicklung angewiesen sind und so konzipiert werden könnten, dass ein Aufschäumen bei unverminderter Reinigungskraft unterbliebe, assoziiert der Verbraucher oft nur mit einem bestimmte Anforderungen erfüllenden Schaum ein qualitativ hochwertiges Produkt.^[10]

Darüber hinaus existiert eine Vielzahl weiterer **Anwendungsbeispiele** von Schäumen verschiedenster Art, wovon nur exemplarisch genannt werden sollen:

Polymerschäume als Wärme- oder Schalldämmungsmaterial (z.B. Polyurethan- oder Polystyrolschäume), Schäume in der Lebensmitteltechnologie (z.B. Eiscrème, Sahneprodukte, Bierschaum), in der Textilveredelung oder als Medium zur Dämpfung von Explosionsdruckwellen^[11, 12] sowie sog. *sticky foams* als nicht-tödliche Waffen im Zuge der Strafverfolgung.^[13, 14] Eine der neuesten potentiellen Einsatzmöglichkeiten wässriger Schaumsysteme zeichnet sich in der Halbleiterindustrie, insbesondere in der Wafer-Produktion, zur Befreiung integrierter Schaltkreise von Ätzrückständen ab.^[15, 16]

Dem weiten Feld der Anwendungen von Schäumen stehen jedoch nicht minder bedeutsame und zahlreiche Situationen entgegen, in denen die Entstehung von Schaum explizit unerwünscht ist. Schaumbildung in technologischen Prozessen vermag z.B. die Befüllung von Behältern zu erschweren, die Effizienz von Vorgängen, die hohen Schergeschwindigkeiten und mithin

Turbulenzen in flüssigen Medien unterliegen, zu vermindern oder Oberflächendefekte in Beschichtungsverfahren hervorzurufen.

Zu einer Auswahl von Bereichen, in denen Schaumentstehung als verfahrenstechnisches Problem bewertet werden muss, zählen:

- die Papier- und Zellstoffherstellung^[17]

Vor allem im Rahmen der chemischen Holzaufbereitungsverfahren (z.B. Kraft-Aufschluss und Sulfit-Verfahren) entstehen in Form von Seifen bzw. Ligninsulfonat schaumstabilisierende Spezies, die im gesamten weiteren Produktionsverlauf erhebliche Probleme durch starke Schaumentstehung hervorrufen.

- die Lebensmitteltechnologie

Die Zuckerraffination, Verarbeitung von Kartoffeln^[18] oder Fermentation^[19] können durch unerwünschte Schaumbildung, die durch die Gegenwart von z.B. Proteinen, Lignin, Betainen, Cholin oder Saponin, hervorgerufen wird, beeinträchtigt werden. Aber auch Reinigungs- und Desinfektionsprozeduren, wie z.B. im Mehrwegsystem von Glasflaschen können durch unerwünschtes Aufschäumen empfindlich gestört werden.

- die Polymerindustrie

Bei der Herstellung polymerer Werkstoffe, insbesondere in Form der Emulsionspolymerisation, oder der Rückgewinnung nicht umgesetzter Monomere unter Rückfluss ist mit Aufschäumung zu rechnen.

- Wasch- und Reinigungsvorgänge

Wasch- und Reinigungsmittel jedweder Art setzen sich zur Erfüllung ihres originären Zwecks aus einer Vielzahl verschiedener oberflächenaktiver Komponenten, den Tensiden, zusammen, denen jedoch zugleich die Fähigkeit inhärent ist, schaubildend und -stabilisierend zu wirken.

Weitere mit unerwünschter Schaumentstehung konfrontierte Industrien sind die Textilindustrie, die Lack- und Beschichtungsindustrie, die Abwasseraufbereitung sowie die Mineralölindustrie.

Den verschiedenartigen Ausprägungen unerwünschter Schaumbildung begegnet man in der Praxis neben mechanischen Methoden der Schaumzerstörung^[20] häufig mit dem gezielten Einsatz von chemischen Schaumverhütern („antifoams“) bzw. Schaumzerstörern („defoamers“), die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zusammengefasst als *Entschäumer* bezeichnet werden.

Eine Unterteilung der Fülle von Entschäumern ist möglich in einerseits im schäumenden Medium

molekular gelöste Entschäumer und andererseits solche, die in der schäumenden Flotte dispergiert vorliegen.

Zur erstgenannten Gruppe zählen z.B. verzweigte höhere Alkohole, wobei diese jedoch bevorzugt im Sinne einer Schaumzerstörung wirken^[21] und Tenside, wie beispielsweise EO/ PO-Blockcopolymere (sog. *cloud point antifoams*)^[22] oder zur schaumverursachenden Spezies gegenpolig geladene Tenside.^[23]

Die zweite Gruppe bekannter Entschäumer wird u. a. konstituiert durch Kohlenwasserstoffe (Mineralöle, Wachse, Paraffine etc.) und Fettsäureester (Glyceride, Lecithine^[24]). Aber auch nicht-benetzbare Feststoffe, wie hydrophobisierte Glaskügelchen, Schwefel, Kohlenstaub oder feinverteiltes Teflon, wurden als Antischaummittel diskutiert.^[25, 26]

Die in der industriellen Praxis am weitesten verbreiteten Vertreter von Entschäumern stellen jedoch die Antischaummittel auf der Basis von Silikonölen dar. Besondere Verantwortung für deren Bedeutung kommt den Produkteigenschaften von Silikonölen zu. Dazu zählen deren thermische Stabilität, chemische Inertheit, deren niedrige Oberflächenspannungen, physiologische Indifferenz sowie der synthetische Zugang zu einer breiten Palette von modifizierten Ölen.^[27]

Vor allem jedoch die Kombination von hydrophoben Partikeln und Silikonölen in Form sogenannter *Compounds* bewirkt eine Entschäumerwirkung, die über die der Einzelbestandteile solcher Dispersionen hinausgeht.^[28] Man spricht in diesem Zusammenhang von einem Wirkungssynergismus der Entschäumerkomponenten.^[29]

Dieses Konzept wird als allgemeingültig für Zusammensetzungen aus Ölen und hydrophoben Partikeln angesehen. Das Spektrum der Füllstoffe umfasst beispielsweise Metalloxide (z.B. TiO_2 , Al_2O_3), hydrophobisierte Alumosilikate, Polymere oder die Fällungsprodukte polyvalenter Metallionen mit langkettigen Alkylphosphaten und -carboxylaten.^[29, 30]

Prominenteste Repräsentanten der in kommerziellen Entschäumern enthaltenen Füllstoffe sind hydrophobisierte Kieselsäurepartikel.^[31-33]

Zahlreiche Studien wurden durchgeführt, um die Mechanismen der Entschäumung durch *Compounds* aus Öl und hydrophoben Partikeln aufzuklären.^[31, 34, 35] Die Komplexität von Schaumsystemen, die in der Polydispersität der Schaumblasen, den hydrodynamischen Verhältnissen in den Schaumlamellen, den rheologischen Eigenschaften von Grenzflächen, sterischen, dispersiven und elektrostatischen Effekten in dünnen Schaumfilmen sowie der Empfindlichkeit von Schäumen gegenüber geringfügig veränderten Versuchsbedingungen begründet ist, wird noch ausgeweitet durch die Einbeziehung eines Entschäumers in die

Gesamtbetrachtung, denn dieser stellt vielfach selbst eine Dispersion oder Emulsion dar. Weite Teile des Kenntnisstandes auf dem Gebiet der Schaumstabilität bzw. insbesondere der Schaumdestabilisierung sind daher mehr qualitativer Natur und sind jeweils nur in einem eng gefassten Teilbereich gültig.

Auf der Basis vorangegangener Untersuchungen, die sich mit der Stabilität von Tensidschäumen unter Berücksichtigung der Fließeigenschaften solcher Schäume^[36] sowie mit der Stabilität und den mikroskopischen und rheologischen Charakteristika von kohlenwasserstoffreichen Gelen^[37], die der Spezies der *biliquid foams* zuzurechnen sind, beschäftigen, ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit Schaumstabilitäten von Tensidschäumen unter dem Aspekt einer gezielten Schaumzerstörung zu untersuchen.

Neben einer ausführlichen Charakterisierung der Schaumeigenschaften verschiedener Tensidschäume (Kap. 4) soll der Einfluss verschiedener exemplarischer Silikonöle auf die Stabilitäten diverser Schaumsysteme näher beleuchtet werden (Kap. 5).

Neben den typischen Luft/ Flüssigkeits-Schäumen fungieren Betrachtungen an *biliquid foams*, die sich aus einer diskontinuierlichen Silikonölphase und einer kontinuierlichen wässrigen Tensidphase oder umgekehrt zusammensetzen, als Modellsysteme für das Grenzflächenverhalten dieser beiden im Rahmen der Entschäumung zu diskutierenden Phasen (Kap. 6 und 7).

Untersuchungen zur Benetzbarkeit von Kieselsäurepartikeln in Dreiphasensystemen dienen dem Zweck, gezielte Modifizierungen dieser silikatischen Komponenten systematisch zu studieren (Kap. 8).

Dynamische Aspekte der Schaumdestabilisierung finden im Rahmen der Analyse des Spreitungsverhaltens von Silikonöl-Compounds und der Korrelation von Spreitung zu Schaumzerstörung Beachtung (Kap. 9)

Ein neuartiges, beobachtetes Phänomen (*Halo-Bildung*) soll schließlich auf seine Relevanz für die in der industriellen Praxis häufig beobachtete Deaktivierung von Entschäumern hin diskutiert werden (Kap. 10).

Auf die Implementierung verschiedenartiger Kieselsäurepartikel sowie von Silikonharzen, die möglicherweise als wirksame Entschäumerbestandteile in Frage kommen,^[38-41] in Silikonöle wird ein besonderes Augenmerk gelegt.

2 Theorie

2.1 Schaumstruktur

Schäume lassen sich gemäß ihrer geometrischen Struktur in zwei Grundtypen einteilen, wobei die für die Zuordnung maßgebliche Kenngröße der Volumenanteil des Gases, der Volumenbruch Φ , ist^[42]: charakteristisch für Schäume mit $\Phi < 0,74$ sind sog. „Kugelschäume“, die durch in der kontinuierlichen Phase dispergierte kleine kugelförmige Gasblasen gekennzeichnet sind, zwischen denen dicke Schaumlamellen liegen. Diese Schaumstruktur findet man häufig in frisch erzeugten Schäumen vor. Im Zuge der typischen Alterung eines Schaumes vermag der Volumenbruch auf Werte $\Phi > 0,74$ anzuwachsen. Die Selbständigkeit der isolierten Gasblasen geht hier verloren. In diesem sog. „Polyederschaum“ sind die Gasblasen nunmehr durch dünne Lamellen voneinander getrennt und nehmen eine durch die wirksamen Kapillarkräfte determinierte Gleichgewichtsstruktur ein. Jeweils drei Polyederflächen solcher Gaszellen treffen in jeder Polyederkante, der sog. *Plateau border* aufeinander.^[43]

2.2 Schaumstabilität

Reine Flüssigkeiten sind zu einer Schaumbildung nicht befähigt. Die Erzeugung gleich ob persistenter oder kurzlebiger Schäume ist an das Vorhandensein gelöster oberflächenaktiver Moleküle, sog. Tenside, in der aufzuschäumenden fluiden Phase gebunden. Tensidmoleküle weisen eine hydrophile Kopfgruppe sowie einen hydrophoben Rest auf. Diese Amphiphilie ermöglicht eine Adsorption von Tensidmolekülen an der Grenzfläche Lösung/ Luft wodurch diese die infolge Energieeintrags im Lösungsmedium generierten Luftblasen sowie die sich zwischen einzelnen Blasen ausbildenden dünnen Filme zu stabilisieren vermögen.

Die Anreicherung oberflächenaktiver Moleküle in der Grenzfläche Lösung/ Luft zieht eine Verringerung der Oberflächenspannung nach sich, die quantitativ mit Hilfe der *Gibbsschen* Adsorptionsisotherme (Gl. (2.1)) beschrieben werden kann^[44]:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln c} \right)_T \quad (2.1)$$

Es gilt allerdings zu erkennen, dass nicht die Herabsetzung der Oberflächenspannung einer Lösung durch Tenside von sich aus die Bildung stabiler Schäume nach sich zieht. Vielmehr beruht Schaumstabilität auf der Möglichkeit, dass sich die Oberflächenspannung zeitlich oder räumlich zu

ändern vermag und dies setzt inhärent die Gegenwart von Tensidmolekülen voraus.

Gleichwohl stellen Schäume thermodynamisch instabile Systeme dar. Die Triebkraft, die in Richtung einer Phasenseparation von Flüssigkeit und Gas wirkt, ist der im Zuge der Schaumgenerierung bewirkte enorme Zuwachs an Grenzflächenenergie des Gesamtsystems.

Drei fundamentale Prinzipien steuern zur Minimierung der Freien Energie des Systems bei:

a) Gasdiffusion zwischen benachbarten Schaumblasen

Zwischen den beiden Seiten eines Schaumfilms besteht nach *Laplace* eine Druckdifferenz Δp von

$$\Delta p = 2\gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.2)$$

Der Faktor ,2‘ rührt daher, dass beide Oberflächen des Films zum Kapillardruck beitragen. r_1 und r_2 kennzeichnen die beiden senkrecht zueinander stehenden Hauptkrümmungsradien der Filmoberfläche.

Zwischen zwei benachbarten Schaumkugeln der Radien r_1 und r_2 erhält man somit eine Druckdifferenz von^[21, 45-47]

$$\Delta p = 4\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.3)$$

Die schaubildenden Oberflächen der beiden unterschiedlich großen Kugeln treffen mit einem Winkel von 120° aufeinander. Für den Krümmungsradius der Kontaktfläche r_3 gilt dann

$$\frac{1}{r_3} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \quad (2.4)$$

Da die Schaumlamellen, die die Gasblasen voneinander trennen, eine gewisse Löslichkeit und Permeabilität für das in den Blasen befindliche Gas aufweisen, vermag eine Diffusion von Gas durch die Schaumfilme hindurch stattzufinden. Schäume liegen üblicherweise als polydisperse Systeme vor. Mithin wird nach Gl. (2.2) und (2.3) ein Wachstum der größeren von zwei benachbarten Gasblasen zu Lasten der kleineren resultieren, wobei schlussendlich kleine Gasblasen vollständig aufgezehrt werden können. Diesen Prozess bezeichnet man als Ostwald-Reifung.

b) Abfluss der interlamellaren Flüssigkeit

Das sich dreidimensional durch einen Schaum erstreckende Netzwerk der *Plateau borders* repräsentiert den Abflusskanal der in der kontinuierlichen Phase befindlichen Flüssigkeit. Haupttriebkraft für die Drainage ist dabei der Einfluss der Gravitationskraft.

Bedingt durch die starke Krümmung der Grenzfläche Flüssigkeit/ Gas im Bereich der *Plateau borders* herrscht dort ein niedrigerer Druck als in den jeweils zwei Gaszellen voneinander trennenden planaren Filmen vor. Aus dieser Druckdifferenz resultiert ein Fluss von Flüssigkeit aus den Schaumfilmen in die angrenzenden *Plateau borders* (sog. *Plateau border suction*).^[48] Die Bewertung dieses Beitrags zur Drainage wird in der Praxis anhand von Experimenten an horizontalen liegenden Einzelfilmen vollzogen. Die Geschwindigkeit der Ausdünnung von Filmen kann demnach gemäß der Reynolds-Gleichung beschrieben werden als^[21, 49]

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{2x^3 \Delta p}{3\eta R^2} \quad (2.5)$$

x = Filmdicke im Zentrum des horizontal liegenden Films

Δp = *Plateau border suction*

R = Radius des kreisförmig aufgespannten Films

Dieses Modell geht jedoch von einer Immobilität der an der Grenzfläche Flüssigkeit/ Gas adsorbierten Tensidschicht aus. Tatsächlich kann aber eine tangentielle Beweglichkeit der Filmgrenzfläche fast nie ausgeschlossen werden, so dass häufig eine schnellere Drainage aus horizontalen Schaumfilmen als durch Gl. (2.5) beschrieben beobachtet werden kann.^[21]

Vertikale Einzelfilme ermöglichen die kombinierte Betrachtung von Kapillarität und Gravitation auf die Schaumdrainage. Der Fluss durch die *Plateau borders* wird mit dem Fluss durch eine Kapillare mit dem Radius r verglichen. Der Kapillarradius entspricht dann recht gut dem Inkreis der *Plateau border* (Abb. 2.1)

Dann gilt in diesem Fall das Hagen-Poiseuille-Gesetz und man findet für die mittlere Geschwindigkeit u , mit der die Flüssigkeit durch die Kapillare fließt:^[45]

$$u = \frac{\rho g r^2}{8\eta} \quad (2.6)$$

Somit erhält man für den Volumenfluss dV/dt durch eine senkrecht stehende Plateau-Zone analog zu Hagen-Poiseuille, wobei $\Delta p = \rho g l$:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\rho g \pi r^4}{8\eta} \quad (2.7)$$

Der Volumenfluss ist unabhängig von der Höhe der „Kapillare“, weil er nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz proportional zur Druckdifferenz $\Delta\rho gh$ und indirekt proportional zur Länge der gefüllten Kapillare ist.

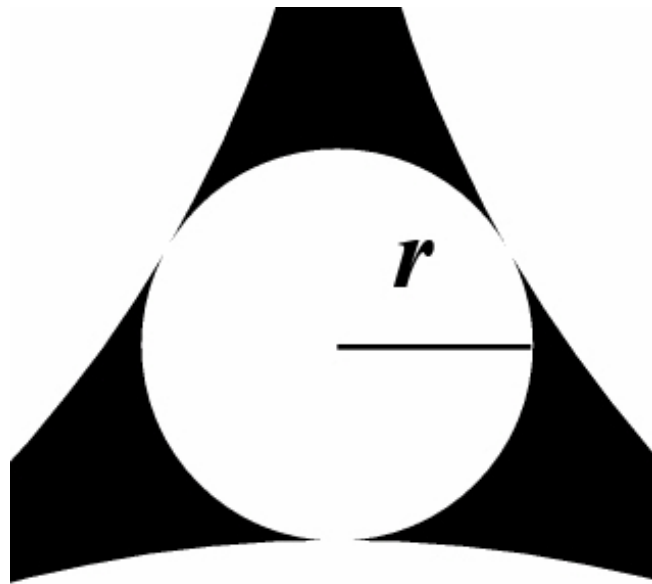


Abb. 2.1 Aufsicht auf die *Plateau border* eines Schaumsystems mit einbeschriebenem Kapillarenmodell

Einzelfilmexperimente an vertikalen Systemen mit mobilen Flüssigkeit/ Gas-Grenzflächen weisen jedoch eine weitaus schnellere Drainage auf, als sie dem angeführten Poiseuille-Modell entspricht. Für diese Beobachtung wird der Mechanismus der *marginal regeneration* angeführt, der den Poiseuille-Fluss in Filmen gemäß Gl. (2.6) übertrifft.^[50, 51] Dabei handelt es sich um einen direkten Austausch dickerer Filmelemente gegen dünne Domänen. Laut neueren Studien sind primär Oberflächenspannungsgradienten am unteren Rand vertikaler Filme verantwortlich für diesen Prozess.^[52, 53] Diese vermögen in Form einer sekundären *marginal regeneration* Dickefluktuationen in den vertikalen *Plateau borders* zu induzieren, woraufhin der Abfluss der im Film befindlichen Flüssigkeit wiederum beschleunigt werden kann.

Angesichts der Komplexität der Vorgänge bei der Schaumdrainage ist es bislang nur unter Rückgriff auf empirische Gleichungen möglich, das abgeflossene Flüssigkeitsvolumen in Abhängigkeit von der Zeit quantitativ zu erfassen. Eine oft zu diesem Zweck angewandte Gleichung lautet:^[54]

$$\frac{V_B}{V_S^0} = 1 - \exp(-k_{Ros}t) \quad (2.8)$$

V_B = aus dem Schaum ausgelaufenes Flüssigkeitsvolumen

V_S^0 = zum Zeitpunkt $t = 0$ in der kontinuierlichen Phase des Schaums befindliches Flüssigkeitsvolumen

Diese von *Ross* angeführte empirische Drainagegleichung ist jedoch primär für den Fall langsam entwässernder Schäume mit idealerweise starren Lamellenoberflächen (z.B. Proteinschäume) konzipiert.^[55]

Gemäß Gl. (2.8) kann die Drainage als ein Vorgang analog einer Reaktion erster Ordnung betrachtet werden, da durch Differenzierung der Gleichung folgt, dass die Auslaufgeschwindigkeit proportional zum noch im Schaum enthaltenen Restvolumen der Flüssigkeit ist.

Eine alternative formelmäßige Beschreibung der Drainage geht zurück auf *Bikerman*, der im Sinne einer Reaktion zweiter Ordnung vorschlägt:^[45]

$$\frac{V_B}{V_S^0} = \frac{V_S^0 \cdot k_{Bik}t}{1 + V_S^0 \cdot k_{Bik}t} \quad (2.9)$$

Ein weiteres Drainage-Modell wurde von *Monsalve et al.* vorgeschlagen. Demzufolge soll sich das Auslaufvolumen des Schaums durch zwei exponentielle Prozesse beschreiben lassen:^[56]

$$V_B = V_S^0 - \alpha_1 \exp(-k_{Mon,1}t) - \alpha_2 \exp(-k_{Mon,2}t) \quad (2.10)$$

α_1, α_2 = systemabhängige Konstanten

Grundlage dieses Modells ist die Unterteilung der insgesamt resultierenden Drainage in einerseits eine gravitationsbedingten Drainage (schneller Effekt) und andererseits einen durch den Riss von Schaumfilmen bewirkten Beitrag zum Flüssigkeitsauslauf (langsamer Effekt).

c) Koaleszenz von Schaumblasen

Darunter ist die Verschmelzung zweier benachbarter Schaumblasen durch eine Ruptur des sie originär trennenden Films zu verstehen. Mithin besteht eine Verknüpfung zwischen der Stabilität einzelner Filme und der Schaumstabilität.

Der Riss eines Schaumfilmes stellt jedoch ein bestenfalls mit Hilfe von Wahrscheinlichkeiten zu erfassendes Phänomen dar.^[45, 57] Grundlage einer prinzipiellen Beschreibung der Vorgänge, die letztlich einen Filmriss herbeiführen können, bildet die Veranschaulichung z.B. allgegenwärtiger thermischer oder mechanischer Einflüsse in Form von Störungen auf die Filmdicke.^[58] Solche Störungen bilden den Ursprung wellenförmiger, sich entlang der Lamelle ausbreitender Dickschwankungen. Die Wellenstruktur der Filmoberfläche zieht zwei gegenläufige Effekte auf die verengte Filmregion nach sich: eine auf Ausheilung zielende Kapillarkraft sowie ein auf weitere Verengung gerichteter Spaltdruck Π , wobei gilt:

$$\frac{d\Pi}{dh} > 0 \quad (2.11)$$

Oberhalb einer kritischen Wellenlänge der Störung vermag der zweitgenannte Effekt den erstgenannten zu überwiegen, d.h. die Amplitude der ursprünglichen Störung vermag anzuwachsen. Ist schließlich die Amplitude der Störung gleich einer kritischen Filmdicke, die unter Berücksichtigung des hydrodynamischen Flusses im Film berechnet wird, dann erfolgt der Filmriss.^[59]

Die durch eine Ruptur eines Films in das gesamte Schaumsystem induzierte Störung vermag neuerlich die eben beschriebenen Wellenstrukturen hervorzurufen und somit kann ein Filmriss Ausgangspunkt einer Kaskade weiterer Rupturen sein.

Jüngere Untersuchungen, die zunächst an nichtionischen Tensiden durchgeführt wurden, weisen einen neuen Weg, um quantitative Aussagen zur Filmruptur zu treffen. So gelang es, in Analogie zu den p - V -Isothermen realer Gase, ausgehend von Π - h -Kurven von Schaumfilmen Phasendiagramme zu konstruieren, in denen ein metastabiler Bereich determiniert werden konnte. Dieser begrenzt den Bereich von auf den Schaumfilm angewandten Drücken innerhalb dessen ein Phasenübergang (im Sinne einer Ruptur oder des Überganges eines *common black films* zu einem *Newton black film*) in Form eines Nukleationsprozesses experimentell beobachtet werden kann.^[60-62] (siehe auch Kap. 2.2.3)

Diesen grundlegenden Mechanismen, die auf einen Übergang von Schaumstrukturen in zwei separierte kontinuierliche fluide Phasen (hier z.B. Flüssigkeit und Gas) hinwirken, steht eine Reihe

von Effekten gegenüber, die zur Stabilisierung von Schäumen durch amphiphile Moleküle beitragen.

2.2.1 Gibbs-Marangoni-Effekt

Der Gibbs-Marangoni-Effekt erläutert die Stabilisierung von Schaumlamellen gegenüber einer auf die Lamelle einwirkenden Störung, die eine Dehnung oder Kompression derselben nach sich zieht. Im Gegensatz zu den Effekten der Oberflächen-Scherelastizität und -Scherviskosität, die auf einer Scherung der Grenzfläche bei unveränderter Größe aber veränderter Gestalt derselben beruhen, zielen Dilatations- und Kompressions-Deformationen auf eine Deformation der Grenzfläche bei gleicher Gestalt jedoch veränderter Größe ab.

Gibbs-Effekt^[44, 63]

Ein Film ist elastisch, wenn seine Oberflächenspannung γ bei Vergrößerung der Filmoberfläche zunimmt. Man definiert eine Filmelastizität E_G gemäß

$$E_G = 2 \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (2.12)$$

Der Faktor „2“ berücksichtigt neuerlich, dass bei einer Filmdehnung zwei Filmoberflächen vergrößert werden.

Bei schneller Dehnung der Lamellenoberfläche nimmt die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies in der Lamellenoberfläche zunächst ab. Die ursprüngliche Oberflächenkonzentration wird durch Nachlieferung von Tensidmolekülen aus der umgebenden Volumenphase erreicht. Bei sehr dünnen Filmen und niedrigen Tensidkonzentrationen ($c < cmc$) führt die Nachlieferung der Tensidmoleküle in die Oberfläche zu einer merklichen Verringerung der Tensidkonzentration in der Volumenphase. Dies bedeutet, dass das chemische Potential der Monomeren in der Volumenphase mit Dehnung des Films sinkt. Nach *Gibbs* (Gl. (2.1)) führt dies zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung γ .

Für dicht gepackte Filme ($c > ca. 1/3 cmc$) erhält man mit der Filmdicke d und der Lösungskonzentration c :^[64]

$$E_G = \frac{4\Gamma^2 RT}{d \cdot c} \quad (2.13)$$

Klar zeigt Gl. (2.13) auf, dass die Elastizität mit steigender Konzentration oder wachsender Filmdicke abnimmt.

Inwieweit jedoch die Absolutwerte von Gibbs-Elastizitäten als Maß für die Stabilität von Schäumen bzw. Schaumfilmen herangezogen werden können, ist zweifelhaft. So zeigen z.B. Untersuchungen zur Stabilität von Einzelfilmen, die variablen Spaltdrücken Π ausgesetzt wurden (Kap. 2.2.3), keine Korrelation zwischen den gemessenen Gibbs-Elastizitäten und dem maximal applizierbaren Druck Π .^[65]

Marangoni-Effekt^[66]

Demgegenüber ist der Ausgangspunkt des Marangoni-Effektes die Betrachtung eines dynamischen Nicht-Gleichgewichtszustandes nach einer erfolgten Störung.

Wird eine Lamellenoberfläche einer Dehnung (Dilatation) ausgesetzt, sinkt unmittelbar nach dieser Störung die dynamische Oberflächenspannung lokal ab. Der auf diese Weise induzierte Oberflächenspannungsgradient zieht eine Diffusion von oberflächenaktiven Molekülen aus der Region niedrigerer Oberflächenspannung zur verschmälerten Region der Lamelle nach sich. Über den Reibungswiderstand wird die interlamellare Flüssigkeit mitgerissen und trägt so zu einer Ausheilung der Störung bei. Analoge Überlegungen gelten für eine Kompression der Schaumlamelle.

Die Wirksamkeit des Marangoni-Effektes beschränkt sich mithin auf solche Systeme, in denen die Diffusion der Tensidmoleküle langsam erfolgt, da sich andernfalls die stabilisierenden Oberflächenspannungsgradienten nicht auszubilden vermögen und der ausheilende Konvektionsstrom nicht stattfindet. Der Marangoni-Effekt ist daher auf relativ verdünnte Lösungen beschränkt.

Über dynamische Oberflächenspannungsmessungen tensidhaltiger Lösungen (z.B. Methode des maximalen Blasendrucks) kann die Marangoni-Elastizität E_M quantifiziert werden.^[55, 67, 68] Diese bildet den Grenzfall der maximalen Elastizität, wenn die Geschwindigkeit der auf die Schaumlamelle einwirkenden Störung so hoch ist, dass sich die Oberflächenschicht wie eine unlösliche Monoschicht verhält.^[69] Die Marangoni-Elastizität ist für ein und dasselbe System immer größer als die Gibbs-Elastizität und kann für Schaumfilme mathematisch dargestellt werden als^[70]

$$2\Delta\gamma = E_M \cdot \Delta \ln A + (\kappa - \eta) \frac{d \ln A}{d t} \quad (2.14)$$

κ stellt hierbei eine phänomenologisch begründete Oberflächendilatationsviskosität dar.

Aus Gl. (2.14) geht deutlich der Grenzfall für die Bedingung $\frac{d \ln A}{d t} = 0$ hervor. Dann gilt:

$$E_M = 2 \frac{d\gamma}{d \ln A} = E_G \quad (2.15)$$

Das heißt, für einen nicht-dynamischen Prozess erhält man aus Gl. (2.14) die thermodynamische Gleichgewichtselastizität E_G .

Im Gegensatz zum Gibbs-Effekt stellt der Marangoni-Effekt ein Phänomen dar, das nicht auf dünne Filme beschränkt ist.

In der Regel werden die beiden dargestellten Effekte zur Schaumfilmstabilisierung gemeinsam als *Gibbs-Marangoni-Effekt* diskutiert.

2.2.2 Stratifikation und Stabilisierung durch flüssigkristalline Strukturen

Eine steigende Tensidkonzentration sollte zu einer zunehmend beschleunigten Aufnahme von Tensidmolekülen bei Dehnung der Schaumfilme führen. Es wäre daher zu erwarten, dass die Schaumstabilität mit höherer Tensidkonzentration abnimmt. Es wird jedoch beobachtet, dass Schäume auch oberhalb der *cmc* der zugrundeliegenden Tenside stabil sind, teilweise sogar dort erst eine deutliche Steigerung ihrer Stabilität erfahren.^[71]

Dieses Verhalten ist zunächst durch die Mizellkinetik zu erklären. Systeme, bei denen die Gleichgewichtseinstellung zwischen Mizellen und Monomeren schnell erfolgt, zeigen oberhalb der *cmc* keine Zunahme der Schaumstabilität und verhalten sich demnach wie erwartet. Beispiele hierfür sind ionische Mizellen mit kurzkettigen Tensiden (z.B. SDS). Wenn jedoch die Mizellkinetik langsamer ist, als die Dehnung der Schaumfilme erfolgt, können die Mizellen nicht mehr zur Nachlieferung von Tensidmolekülen in die Schaumfilmoberfläche beitragen. Somit bleibt die Wirkung des Marangoni-Effekts erhalten.

Zusätzlich ergibt sich eine Stabilisierung der Filmdicke (Stratifikation) durch Ausbildung flüssigkristalliner Strukturen.^[72, 73] Der angenommene Mechanismus beruht auf

- der mit der Ausbildung flüssigkristalliner Domänen einhergehenden Erhöhung der Viskosität der interlamellaren Flüssigkeit und somit einer Verlangsamung der Drainage^[74]
- der Erhöhung der Oberflächenviskosität von Schaumfilmen durch Adsorption von Flüssigkristallen an der Flüssigkeits-/ Gas-Grenzfläche^[75]

- der Anreicherung von Flüssigkristallen in den *Plateau borders*, wo eine Verringerung deren Krümmungsradien eine Verminderung der *Plateau border suction* nach sich zieht^[46]
- der Wirkung von Flüssigkristallen als Tensidreservoir, das die für den Gibbs-Marangoni-Effekt nötigen Oberflächendrucke aufrecht erhalten kann^[21]
- der Erhöhung der mechanischen Festigkeit von Schaumlamellen durch die steifen flüssigkristallinen Strukturen^[46]
- der Verlangsamung der Gasdiffusionsrate durch die Schaumlamellen.^[46]

Rasierschäume stellen typische durch flüssigkristalline Strukturen stabilisierte Systeme dar.^[76]

2.2.3 Die Stabilität dünner Filme

Die Stabilität dünner, isolierter Einzelfilme als die den Schaum konstituierenden Bausteine wird vielfach als ein Schlüssel zum Verständnis der Stabilität von Schaumsystemen angesehen.^[21, 77-80]

In der Praxis werden Untersuchungen an dünnen Filmen häufig an Apparaturen, die sich an die von *Mysels*^[81] und *Sheludko*^[82] entwickelten Entwürfe anlehnen, durchgeführt (sog. *thin film pressure balance*, TFPB).

Eine häufige Beobachtung, die im Zuge einer kontinuierlichen Drainage der interlamellaren Flüssigkeit von Filmen, realisiert durch einen wachsenden auf den Film wirkenden externen Druck, gemacht wird, ist die Ausbildung sog. *common black films* (CBF) sowie *Newton black films* (NBF). Dabei handelt es sich um Filme bzw. Filmbereiche, die so geringe Dicken h aufweisen ($h \ll \lambda$), dass die reflektierte Intensität I_r des auf sie auftreffenden Lichts der Intensität I_{in} gegen Null geht:^[45, 47, 83]

$$I_r = 4I_{in}R \sin^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} nh \cos \theta \right) \quad (2.16)$$

θ ist der Brechungswinkel, R ist der Reflexionskoeffizient zwischen den Medien mit den Brechungsindices n_1 und n_2 , d.h. zwischen der Volumenphase des Schaums und Luft, wobei für kleine Einfallswinkel gilt

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2.17)$$

Je nach der Dicke h eines solchen *black films* spricht man von CBF ($h \approx 7 - 50$ nm, starke Abhängigkeit von Systemparametern) oder NBF ($h < \text{ca. } 7$ nm, quasi keine Systemparameterabhängigkeit).^[84]

Die Tatsache, dass derartige *black films* über lange Zeiträume hinweg stabil bleiben können, ohne dass eine weitere Dickeabnahme oder ein Filmriss erfolgt, legt die Wirksamkeit eines senkrecht zur Filmoberfläche wirkenden Spaltdrucks Π nahe.^[85, 86]

Ausgangspunkt quantitativer Betrachtungen der in dünnen Filmen orthogonal zur Filmoberfläche wirkenden Kräfte bildet hierzu die DLVO-Theorie.^[87-89] Sie liefert eine Methode, um die Wechselwirkungsenergie G zwischen zwei benachbarten Filmoberflächen auf der Basis von *van der Waals*-Dispersionskräften G_{vdw} sowie Abstoßungskräften zwischen elektrischen Doppelschichten G_{el} zu berechnen, wobei für Schaumfilme gilt:

$$G(h) = G_{vdw}(h) + G_{el}(h) \quad (2.18)$$

$$G_{vdw}(h) = -\frac{A_1}{h^2} \quad (2.19)$$

$$G_{el}(h) = A_2 e^{-\kappa h} \quad (2.20)$$

Der Zusammenhang $G(h)$ ist qualitativ in Abb. 2.2 graphisch dargestellt.

Der Spaltdruck $\Pi(h)$ resultiert aus $G(h)$ gemäß

$$\Pi(h) = -\frac{\partial G(h)}{\partial h} \quad (2.21)$$

Daraus folgt:

$$\Pi(h) = \Pi_{vdw} + \Pi_{el} \quad (2.22)$$

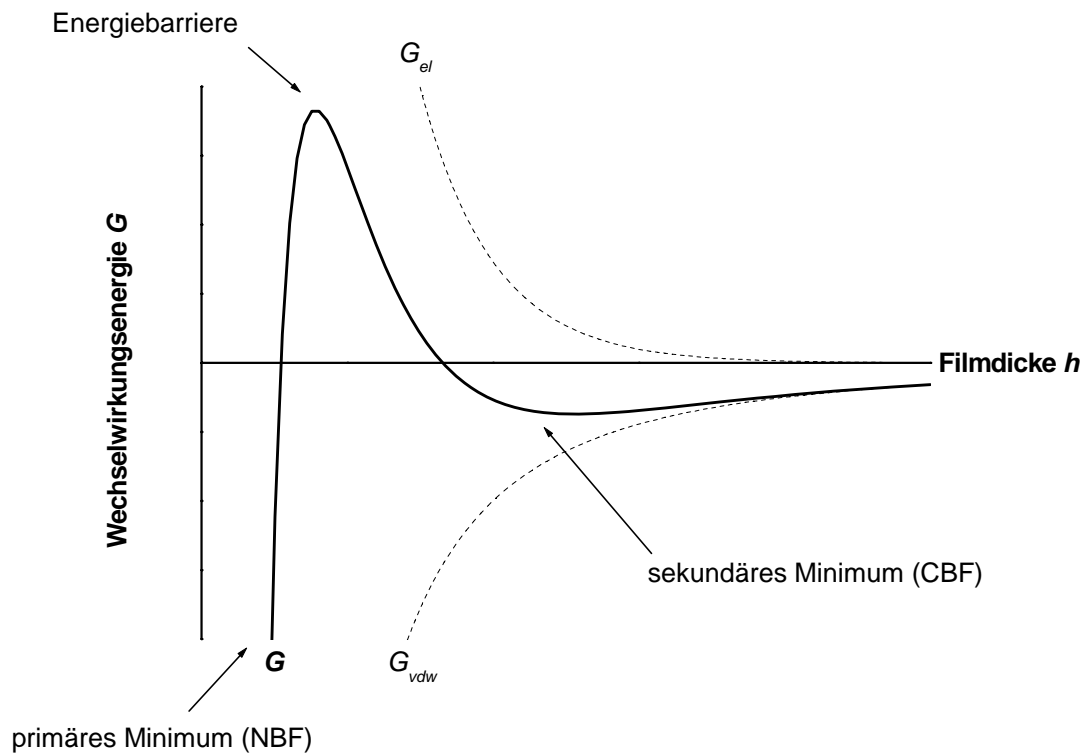


Abb. 2.2: $G(h)$ -Verlauf in dünnen Filmen auf der Grundlage der DLVO-Theorie

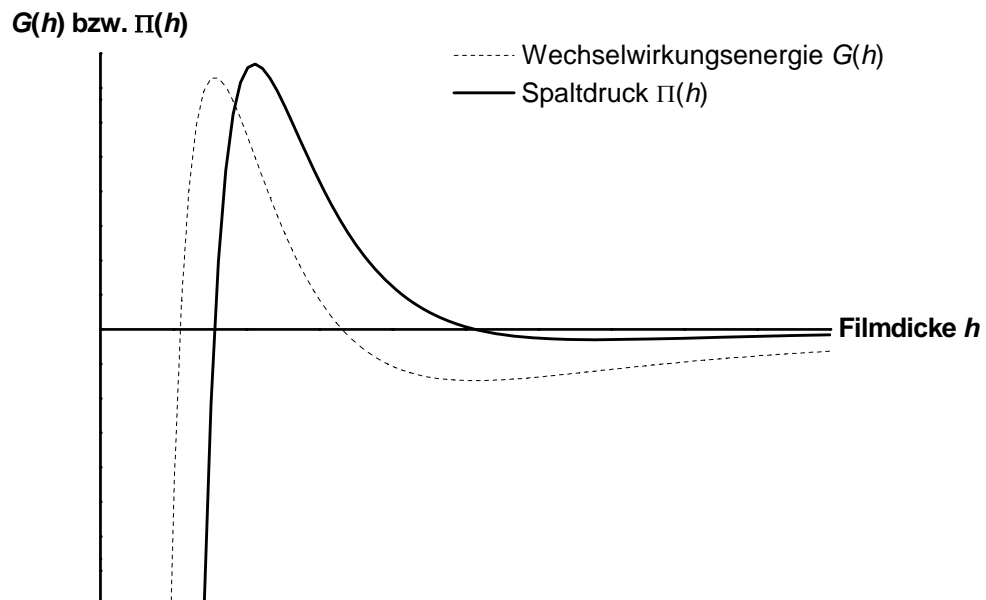


Abb. 2.3: $G(h)$ -Verlauf in dünnen Filmen mit gemäß Gl. (2.21) zugehörigem Spaltdruck $\Pi(h)$

Eine vollständige Beschreibung aller zum Spaltdruck gehöriger Beiträge berücksichtigt ferner kurzreichweitige entropische strukturelle Kräfte (Π_{strukt}) bei Filmdicken $h < 5$ nm. Dazu gehören peristaltische und Undulationskräfte, Kopfgruppenüberlappung sowie Durchdringungskräfte, die jedoch bislang einer einfachen mathematischen Behandlung nicht zugänglich sind.^[90]

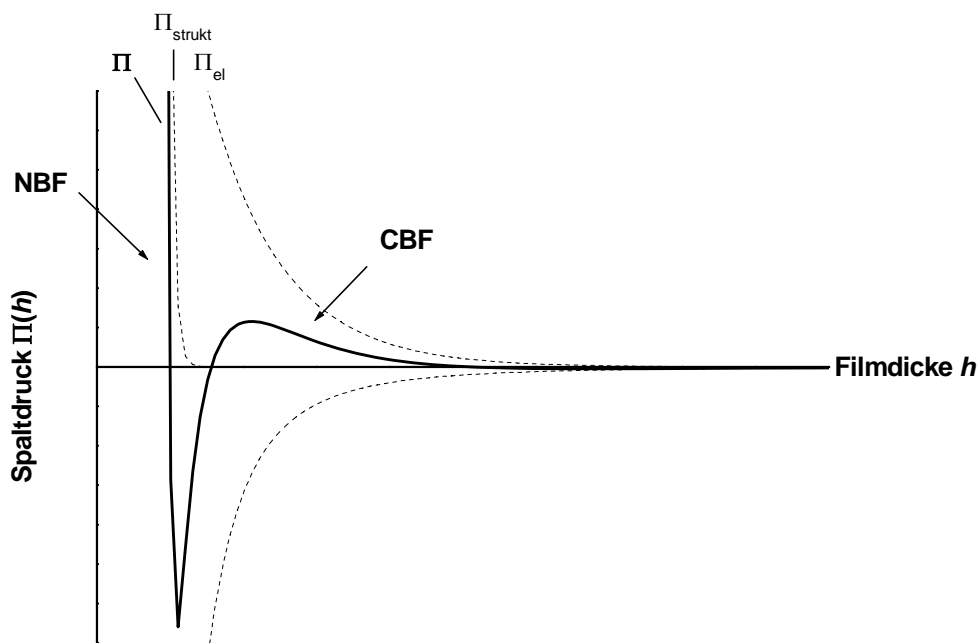


Abb. 2.4: $\Pi(h)$ -Verlauf in dünnen Filmen unter Berücksichtigung kurzreichweitiger Wechselwirkungen

Neuere Analysen zielen darauf ab, supramolekulare Kräfte, wie sie z.B. durch Bildung mizellarer oder flüssigkristalliner Strukturen im Film hervorgerufen werden können, sowie hydrophobe Wechselwirkungen in Stabilitätsbetrachtungen dünner Filme einzubeziehen.^[80, 91]

Ein unerwartetes Ergebnis von Π - h -Untersuchungen an dünnen Filmen ionischer^[92] und nichtionischer Tenside^[93, 94] ist, dass zwischen dem maximalen Druck, dem ein CBF standhalten kann (mithin seiner Stabilität) und den im Film wirksamen Wechselwirkungskräften *kein* direkter Zusammenhang besteht. So weisen zum Beispiel Filme gleicher Oberflächenkräfte, d.h. identischer Oberflächenladungsdichten, der nichtionischen Tenside β -C₁₂G₂ und C₁₀E₄ eine Stabilität der jeweiligen CBFs bei Spaltdrücken Π von bis zu 9000 Pa (β -C₁₂G₂) bzw. lediglich 800 Pa (C₁₀E₄) auf. Ferner zeigen sich gegenläufige Effekte einer Konzentrationserhöhung der beiden Tenside, die in beiden Fällen mit einer Absenkung der elektrostatischen Abstoßung verbunden ist, auf die Stabilität der mit ihnen gebildeten dünnen Filme.^[93, 95]

Da das Konzept eines Zusammenhangs zwischen der Filmstabilität und orthogonal zur Schaumfilmoberfläche wirkenden Kräften nicht genügt, um das Stabilitätsverhalten von Schaumfilmen zu bewerten, bemüht sich die Forschung um Einbeziehung tangential an der Filmoberfläche angreifender Phänomene in Modelle, die Aussagen zur Film- bzw. Schaumstabilität treffen sollen.

Einer Beurteilung der Oberflächen-Dilatationselastizität (siehe Kap. 2.2.1) wird hierbei eine besondere Rolle zugeschrieben.^[65, 79] In frequenzabhängigen rheologischen Messungen stellen die Oberflächen-Dilatationselastizität ε' und -Dilatationsviskosität η_d den Real- und den Imaginärteil des komplexen Elastizitätsmoduls $\bar{\varepsilon}$ dar:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon' + \varepsilon''i = \varepsilon' + i\omega\eta_d \quad (2.23)$$

So konnte beispielsweise mit Hilfe von Messungen nach der Methode des oszillierenden Tropfens bei Frequenzen von $\nu = 0,005 - 0,20$ Hz die oben erwähnte Diskrepanz zwischen dem Stabilitätsverhalten von β -C₁₂G₂- und C₁₀E₄-Filmen aufgeklärt werden.^[65] Eine gegenüber C₁₀E₄ erhöhte Oberflächen-Dilatationselastizität von β -C₁₂G₂ wird demnach für die bei identischen Wechselwirkungsenergien deutlich gesteigerte Stabilität von β -C₁₂G₂-Filmen geltend gemacht.

Dass sich die anhand von Einzelfilmexperimenten gewonnenen Feststellungen zur Stabilität auch auf makroskopische Schaumsysteme übertragen lassen, macht eine Meßmethode (*foam pressure drop technique*, FPDT) deutlich, die es ermöglicht, Schaumlebensdauern unter einem konstanten, über die ganze Höhe der Schaumsäule wirksamen Kapillardruck (also unter Ausschluss hydrostatischer Effekte) zu bestimmen.^[96, 97] Dabei wird durch Erzeugung eines Unterdruckes am Boden einer Schaumsäule ein sich durch das gesamte dreidimensionale Netzwerk der *Plateau borders* erstreckender gleichförmiger Kapillardruck erzeugt. Durch Beschleunigung der Drainage der interlamellaren Flüssigkeit können ferner Drainage und Schaumlebensdauer getrennt voneinander studiert werden.

Erste Ergebnisse an verschiedenen Alkyltrimethylammoniumbromiden (C_nTAB), die auf der Basis von TFPB- und FPDT-Messungen gewonnen wurden, lassen darauf schließen, dass zum einen ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Lebensdauer τ eines Schaums und seiner Filmdicke bei gegebenem Kapillardruck bzw. Spaltdruck besteht. Zum anderen existieren zunächst ebenfalls qualitative Beziehungen zwischen den kritischen Kapillardrücken bei denen eine Ruptur von Einzelfilmen bzw. ein lawinenartiger Zerfall des zugehörigen Schaumes erfolgt.^[98]

2.2.4 Biliquid Foams

Wenn sowohl die kontinuierliche Phase als auch die diskontinuierliche Phase einer Schaumstruktur aus Flüssigkeiten konstituiert sind, spricht man unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sich viele physikalische Eigenschaften „konventioneller“ Schäume in diesen gelartigen Systemen wiederfinden, von *biliquid foams*.^[5, 99]

Diese hochkonzentrierten Emulsionen (HIPRE, *high internal phase ratio emulsions*), wie derartige Gele auch bezeichnet werden können, zeichnen sich durch eine sehr hohe Aufnahmefähigkeit hinsichtlich der diskontinuierlichen Phase aus. Diese kann bis zu mehr als 99,5 Gew.-% betragen. Bekannt sind kohlenwasserstoffreiche^[37, 99, 100] und wasserreiche^[101-103] *biliquid foams*.

Solche bei mikroskopischer Betrachtung polyedrischen Strukturen sind herstellbar durch das Hinzufügen einer Tensidkomponente zu sowohl der Ölphase als auch der wässrigen Phase, können aber ebenso erzeugt werden, wenn nur in einer von beiden Flüssigkeiten Tenside enthalten sind.

Ausgiebige Untersuchungen zur Stabilität, der elektrischen Leitfähigkeit, dem rheologischen Verhalten sowie der Polymerisierbarkeit von kohlenwasserstoffreichen Gelen mit einer die *biliquid foams* stabilisierenden Tensidkomponente in der wässrigen Phase wurden von *Ebert* durchgeführt.^[37] Ein interessanter Befund betrifft die Konzentrationsabhängigkeit der Gelstabilität: es konnte demonstriert werden, dass der Massenbruch aus organischer und Wasserphase bei den Systemen mit dem maximal in die Gele implementierbaren Kohlenwasserstoffgehalt mit etwa der Quadratwurzel der Tensidkonzentration ansteigt. Eine genaue theoretische Erklärung für dieses Verhalten fehlt bisher.

2.3 Schaumzerstörung

Ausgehend von den in Kap. 2.2 diskutierten Effekten der Schaumstabilisierung lassen sich Ansatzpunkte ableiten, wie durch eine Manipulation der Eigenschaften der an der Grenzfläche Flüssigkeit/ Luft adsorbierten Tensidschicht Schäume zerstört bzw. die Ausbildung von Schäumen von vornherein unterdrückt werden kann.

Denkbar ist mithin eine forcierte Desorption der schaumstabilisierenden Tensidmoleküle durch geeignete, in die Lösung suspendierte hydrophobe Partikel.^[104]

Eine Verminderung der Oberflächenelastizität und -viskosität ist ein weiterer der Hebelpunkte für eine auf Schaumzerstörung gerichtete Destabilisierung (vgl. Kap. 2.2.1). Die Wirksamkeit der (homogenen) Entschäumer Tributylphosphat und Methylisobutylcarbinol^[105] oder Tetrapentylammoniumbromid^[106] kann beispielsweise als eine Folge der Interkalation der sterisch anspruchsvollen Kohlenwasserstoffeinheiten zwischen die dicht gepackten Tensidmoleküle der Filmoberfläche diskutiert werden. Die somit zerstörte Kohärenz der Oberflächenschicht verringert die Kohäsionskräfte zwischen den Tensidmolekülen und mithin die Oberflächenviskosität.^[64]

Die Beeinträchtigung der Oberflächenelastizität kann auch auf dem Einsatz schnell diffundierender, schwach grenzflächenaktiver Cosolventien beruhen, die durch den raschen diffusionsbedingten Ausgleich schaumstabilisierender Oberflächenspannungsgradienten die Wirkung des Marangoni-Effekts unterbinden, so z.B. Oktanol.^[105]

Weiterhin kann auch die Substitution einer hochelastischen Tensidschicht durch einen dicht gepackten, „spröden“ Oberflächenfilm zu einer Schaumzerstörung beitragen. So werden z.B. SDS-Schäume durch die Calciumsalze langkettiger Fettsäuren infolge der Ausbildung eines mehr oder weniger ausgedehnten steifen, unelastischen Calciumseifenfilms an der Flüssigkeits/ Luft-Grenzfläche zerstört.^[107]

Als Weiterführung dieses Substitutionseffektes sei schließlich noch die vollständige Verdrängung der originären Tensidschicht durch eine auf der Schaumfilmoberfläche spreitenden Schicht schnell diffundierender, nicht-kohäsiver und schlecht löslicher Moleküle erwähnt (Kap. 2.3.1).

2.3.1 Mechanismen der Schaumzerstörung

Wie bereits in der Einleitung (Kap. 1) erwähnt, sind zahlreiche verschiedene chemische Agenzien mit schaumzerstörender Wirkung bekannt. Der Fokus der folgenden Betrachtungen soll im Hinblick auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme auf Öl-basierte Entschäumer im allgemeinen bzw. Silikonöl-basierte Entschäumer im speziellen gerichtet sein.

Arbeiten zur Aufklärung der Mechanismen nach denen Entschäumer in diversen schäumenden Flotten wirksam werden, umfassen eine Vielzahl verschiedener experimenteller Techniken, darunter Einzelfilmexperimente an horizontalen^[25, 108, 109] oder vertikalen^[108, 110, 111] Schaumfilmen, ellipsometrische Messungen von Ölfilmdicken^[112, 113], verschiedene mikroskopische Techniken^[114, 115] sowie vielfältige Schaumtestverfahren (z.B. Ross-Miles-Test^[116], Bikerman-Test^[45], Bartsch-Methode^[117] etc.).

Prinzipiell lässt sich eine Einteilung von Öl-basierten Entschäumern in zwei deutlich voneinander abgrenzbare Gruppen vornehmen: in *langsame* und *schnelle* Entschäumer. Diese unterscheiden sich in der typischen Zeitskala der vollständigen Schaumzerstörung: während der Schaumzerstörungsprozess bei den langsamen Entschäumern Minuten bis Stunden in Anspruch nehmen kann, erfolgt er mit schnellen Entschäumern binnen Sekunden.^[35]

Als der maßgebliche Faktor, der die Zugehörigkeit eines Entschäumers zu einer der vorgenannten Gruppen bestimmt, wird die sog. *kritische Eintrittsbarriere* eines im schäumenden Medium dispergierten Entschäumeröltröpfchens aus der wässrigen Phase in die Flüssigkeits-/ Luft-Grenzfläche, in der der Entschäumer dann seine Wirksamkeit entfalten kann, erachtet.^[35, 118]

Zahlreiche Studien wurden unternommen, um den Wert dieser Eintrittsbarriere zu bestimmen.^[113, 119, 120] Die Technik, derer man sich hierbei bedient, nennt man *film trapping technique* (FTT).

Hierzu wird zunächst eine Glaskapillare dicht über den Gefäßboden in eine Entschäumeröltröpfchen enthaltende Tensidlösung getaucht. Durch Applikation eines sukzessive steigenden Luftdrucks durch das Kapillarröhrchen werden Öltröpfchen zwischen dem Gefäßboden und der Grenzfläche Flüssigkeit/ Luft festgehalten. Im Zuge dessen bildet sich ein dünner sog. *asymmetrischer Film* (in der Literatur auch als *Pseudoemulsionsfilm* bekannt) zwischen dem Öl und der besagten Grenzfläche aus, wie er auch im Rahmen einer realen Entschäumungssituation bei Annäherung des Öls an die Grenzfläche zur Luft entsteht. Bei Überschreiten eines kritischen Drucks P_c^{cr} (der die genannte kritische Eintrittsbarriere repräsentiert) reißt dieser asymmetrische Film und das Öltröpfchen tritt an seine Stelle unter Etablierung einer Grenzfläche Öl/ Luft.

Der Grenzwert der Eintrittsbarriere, der die Einordnung in langsame und schnelle Entschäumer in Korrelation mit den Resultaten aus Entschäumungstests bestimmt, konnte experimentell auf einen Bereich von $P_c^{cr} \approx 15 - 20$ Pa eingegrenzt werden.^[35]

2.3.1.1 Langsame Entschäumer

Im Gegensatz zur verbreiteten Ansicht, dass Entschäumer direkt aus den Lamellen von Schaumfilmen heraus aktiv werden, konnte für langsam wirksame Entschäumer (d.h. $P_c^{cr} > \text{ca. } 15 - 20$ Pa) durch optische Beobachtung der Vorgänge bei der Entschäumung gezeigt werden, dass deren Wirkungsort die *Plateau borders* sind.^[35, 110] Während des Abflusses der interlamellaren Flüssigkeit, die dispergierte Öltröpfchen enthält, werden diese aufgrund ihrer zu hohen Eintrittsbarriere in die benachbarten *Plateau borders* abgedrängt, wo sie sich im zeitlichen Verlauf akkumulieren. Im Laufe der durch die Drainage bedingten weiteren Ausdünnung der *Plateau borders* nimmt deren Krümmung zu, die Öltröpfchen werden schließlich dort eingekeilt und infolge des durch die zunehmende Krümmung steigenden Kapillardrucks, den die Wände der *Plateau borders* auf die Öltröpfchen ausüben, können die Tröpfchen letztendlich in die Grenzfläche zur Luft eintreten. Es kommt zur Ruptur der in der jeweiligen *Plateau border* zusammenlaufenden Schaumfilme, die sich in einer Art Lawineneffekt auf benachbarte *Plateau borders* ausdehnen kann.^[35]

Neben der Aufklärung des Wirkungsmechanismus dieser Gattung von Entschäumern konnte auch das in vielen realen Systemen zu beobachtende Phänomen einer Restschaumbildung^[121, 122] durch ein einfaches physikochemisches Modell erklärt werden.^[35]

2.3.1.2 Schnelle Entschäumer

Für die Wirkungsweise sog. schneller Entschäumer (d.h. $P_c^{cr} < \text{ca. } 15 - 20$ Pa) werden mehrere mögliche Mechanismen diskutiert, die sich allesamt aus zwei konsekutiven Teilprozessen zusammensetzen.

a) Bridging-Stretching-Mechanismus

Der sog. Verbrückungskoeffizient (*bridging coefficient*) B (Gl. (2.24)) gestattet eine Aussage darüber, ob ein Öltröpfchen thermodynamisch in der Lage ist, durch Eintritt in die beiden gegenüberliegenden Oberflächen eines Schaumfilms eine Ölbrücke, die die Kontinuität der Schaumlamelle unterbricht, auszubilden.^[29, 123]

$$B = \gamma_{W/L}^2 + \gamma_{O/W}^2 - \gamma_{O/L}^2 \quad (2.24)$$

Die Ausbildung einer Ölbrücke (*bridging*) ist möglich für $B > 0$.

Im Rahmen des *Bridging-Stretching*-Mechanismus wird diskutiert, dass eine sich durch den beidseitigen Oberflächeneintritt ausgebildete bikonkave Ölbrücke als Folge von an ihrer Oberfläche nicht kompensierten Kapillardrücken radial dehnt. Durch die fortwährende Dehnung dünnt die Ölbrücke solange aus, bis sich in deren Mitte ein instabiler Ölfilm bildet, der reißt und somit die Schaumlamelle zerstört.^[108] Dieser Mechanismus gilt durch optische Beobachtung als belegt.^[108]

b) *Bridging-Dewetting-Mechanismus*

Der *Bridging-Dewetting*-Mechanismus wird bislang lediglich als ein hypothetischer Prozess für Öl-basierte Entschäumer diskutiert^[35], seine Wirksamkeit für Entschäumung durch hydrophobe Partikel gilt hingegen als gesichert.^[25]

Der erste Schritt, der verbrückende Eintritt eines Entschäumeröltröpfchens in die Lamellenoberfläche, entspricht dem unter 2.3.1.2 a) präsentierten.

Der zweite, zur Filmzerstörung führende Schritt umfasst eine Entnetzung der hydrophoben Tröpfchenoberfläche durch das wässrige Medium. Das bedeutet, dass die beiden Berührungslinien der drei Phasen Luft, Tensidlösung und Öl (bzw. hydrophobes Partikel) aufeinander zulaufen bis sie koinzidieren und somit eine Lamellenruptur bewirken.

c) *Spreading-Fluid entrainment- und Spreading-Wave Generation-Mechanismus*

Der mechanistische Einfluss von auf der Schaumfilmoberfläche spreitendem Öl ist noch unklar. Experimentelle Ergebnisse, die einen Zusammenhang zwischen dem Spreitungsdruck des Öls und seiner Entschäumerwirkung herstellen konnten^[124], werden im Sinne des *Spreading-Fluid entrainment*-Mechanismus^[32, 125] gedeutet: das an die Schaumfilmoberfläche gelangte Öl vermag dort zu spreiten und reißt die darunter liegende interlamellare Flüssigkeit mit. Die radiale Ausbreitung des Öls bewirkt mithin eine lokale Ausdünnung des Schaumfilms und führt letztlich seine Ruptur herbei.

Da ein solcher Prozess bislang nicht optisch verfolgt werden konnte, schlägt *Denkov* auf der Basis von Beobachtungen an Experimenten vertikaler Einzelfilme^[111] eine Alternative vor, die den Effekt gespreiteten Öls erklären können soll: den *Spreading-Wave Generation*-Mechanismus^[35]. Hierbei wird der Ort der Wirkungsentfaltung des Entschäumers wiederum in den *Plateau borders* postuliert. Dabei soll es in der Folge einer anfänglichen Spreitung des Öls zum einen zur Ausbildung von Kapillarwellen kommen, die den Schaumfilm destabilisieren (Kap. 2.2 c). Zum anderen soll eine Verdrängung der den Schaumfilm stabilisierenden Tensidschichten durch Öl zu einer Verringerung

der Oberflächenelastizität sowie der elektrostatischen Abstoßung und zur Stärkung hydrophober Anziehungskräfte kommen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass durch die Verlegung des mutmaßlichen Wirkungsortes des Entschäumers dieser Mechanismus eher der Gruppe der langsamen Entschäumer zuzurechnen wäre.

2.3.1.3 Einfluss von im Öl implementierten hydrophoben Partikeln

Die Tatsache, dass sich die Effizienz von Entschäumern durch die Implementierung im Öl unlöslicher hydrophober Partikel nachhaltig steigern lässt, ist empirisch seit den 1940/50er Jahren bekannt.^[126-128] Erklärungen für diesen Wirkungssynergismus blieben jedoch geraume Zeit spekulativ und vage.^[29]

Besondere Bedeutung kommt hierbei dem Einbau feinverteilter Kieselsäuren in Silikonöle zu sog. *Compounds* zu.^[33] Eine signifikante Steigerung der Entschäumereffizienz solcher *Compounds* wird, wenn die implementierte Kieselsäure originär hydrophilen Charakter hat, jedoch erst durch einen gewissen Energieeintrag in das System, z.B. durch Erhitzen, erwirkt.^[55] Man spricht in diesem Zusammenhang im Falle der schwach entschäumenden, gallertartigen *Compounds* mit einer Fließgrenze von α -Dispersionen, im Falle der stark entschäumenden *Compounds* ohne Fließgrenze von β -Dispersionen.^[129]

Untersuchungen per konfokaler Fluoreszenzmikroskopie, die darauf abzielten, den bevorzugten Aufenthaltsort der im Öl befindlichen hydrophoben Kieselsäure zu determinieren, zeigten, dass in Gegenwart von Tensiden in der das Öl umgebenden wässrigen Phase meist eine starke Anreicherung der Partikel an der Grenzfläche Öl/ Flüssigkeit erfolgt. Kombinationen aus Tensidlösung und Entschäumer-Compound, die diese Anreicherung nicht zeigten, erwiesen sich als untauglich, um eine effiziente Entschäumung zu bewirken.^[114]

Neuere Studien zu den Hintergründen des Synergismus von Silikonölen und hydrophoben Kieselsäurepartikeln, die per FTT durchgeführt wurden, offenbaren, dass die Eintrittsbarriere für Entschäumeröltröpfchen durch die Gegenwart von darin implementierten hydrophoben Partikeln signifikant herabgesetzt wird.^[130, 131] Dies wird begründet mit stark verminderten repulsiven Kräften zwischen der Schaumfilmoberfläche und der entschäumenden Einheit in Gegenwart von Partikeln.^[35]

Weiterhin wird geltend gemacht, dass durch den Zusatz von hydrophoben Partikeln zu Entschäumerölen die Eindringtiefe von Öllinsen, die bereits auf einer Seite einer Schaumlamelle

erfolgreich eingedrungen sind, in die interlamellare Flüssigkeit erhöht wird, was deren zu einer Verbrückung führenden Eintritt auf der gegenüberliegenden Lamellenseite erleichtern soll.^[110, 132]

Neben den genannten Kieselsäuren finden ebenso sog. Silikonharze (Kap. 3.13) Verwendung als Zusatz zu Entschäumerölen bzw. -Compounds.^[133]

Der im Hinblick auf die Entschäumung wässriger schäumender Flotten häufig zu beobachtende wirkungssteigernde Effekt eines Zusatzes von Silikonharzen zu Entschäumerformulierungen schlägt sich in einer Reihe von Patentschriften, die die Implementierung von Silikonharzen beschreiben, nieder. Wissenschaftliche Literatur, die Aufschluss über mechanistische Details der Silikonharzzugabe gibt, existiert hingegen nach bestem Wissen des Autors dieser Arbeit bislang nicht.

2.3.1.4 Einfluss der Spreitung auf die Entschäumerwirkung

Der Effekt, den die Spreitung eines in der schäumenden Flotte unlöslichen Öls auf die Entschäumerwirkung nimmt, ist in der Vergangenheit sehr kontrovers diskutiert worden. Bis heute ist er Gegenstand wissenschaftlicher Auseinandersetzungen.

Das erste quantitative Konzept zur Bewertung eines Zusammenhanges von Spreitung und Entschäumung^[126] war der 1941 definierte (initiale) Spreitungskoeffizient S ^[134]:

$$S = \gamma_{L/W} - \gamma_{\text{Ö}/W} - \gamma_{\text{Ö}/L} \quad (2.25)$$

Demzufolge soll ein positiver Wert für S mit einer guten Entschäumerwirkung korrelieren.

Diese Beziehung konnte jedoch im Zuge zahlloser Studien nicht als allgemeingültig anerkannt werden. So gelang es etwa, Entschäumerformulierungen herzustellen (Paraffinöl + hydrophobierte Kieselsäure oder Calciumstearylphosphat), die zwar nicht spreiten, jedoch eine gewöhnliche Tensidlösung (Natriumalkylbenzolsulfonat) hochwirksam entschäumen.^[135] Mithin wird die unabdingbare Notwendigkeit eines positiven Spreitungskoeffizienten für die Effizienz eines Entschäumers verneint.

Dennoch zeigen Untersuchungen, in denen relative Antischaumeffizienz und Spreitungsdruck einander gegenübergestellt werden, einen deutlichen Zusammenhang zwischen wachsender Entschäumereffizienz bei steigendem Spreitungsdruck.^[124]

Auch gelang es zu zeigen, dass die Gegenwart einer vorgespreiteten Schicht von Öl auf einer Schaumfilmoberfläche in vielen Fällen zu einer Verringerung der Eintrittsbarriere eines

Entschäumeröltröpfchens führt.^[136] Der Grund für dieses Verhalten ist noch unklar. Spekuliert wird, dass im Zuge einer verminderten Tensidadsorption an der Grenzfläche zur Luft die den asymmetrischen Film stabilisierende Adsorptionsschicht stark verdünnt wird.^[35]

Weiterhin wird argumentiert, dass im Falle des Vorhandenseins einer vorgeschalteten Ölschicht die für eine schnelle Entschäumerwirkung von Entschäumer-Compounds nötige Entnetzung des in die Grenzfläche zur Luft eingedrungenen hydrophoben Partikels vereinfacht wird.^[120] Dies soll bewirkt werden durch die Ausbildung eines Ölkragens an der Partikeloberfläche, der die Eintauchtiefe des gespreiteten Öls in die wässrige Phase lokal erhöht. Infolgedessen könnte die Koaleszenz der zu beiden Seiten des asymmetrischen Films liegenden Ölphasen die Ruptur des asymmetrischen Films herbeiführen.

Ferner soll vorgeschaltetes Öl auch in der Lage sein, in beide Seiten einer Schaumlamelle eingetretene Öltröpfchen – die Ölbrücken – in eine instabile und mithin zur Filmzerstörung führende Konfiguration zu überführen.^[137]

Nicht zuletzt wird die Geschwindigkeit der Spreitung als ein für die Entschäumung maßgeblicher Faktor im Rahmen des potentiellen *Spreading-Fluid entrainment*-Mechanismus (Kap. 2.3.1.2 c) in Erwägung gezogen.^[32, 35, 138]

Bergeron und *Langevin* konstruierten ein Modell der Spreitungsgeschwindigkeit für den Fall, dass die Zeitskala der Tensidadsorption an einen spreitenden Ölfilm nicht größer als der Zeitrahmen ist, der die Spreitung beschreibt und für die Annahme, dass Kräfte, wie sie in dünnen Filmen aufzutreten vermögen, ausgeschlossen werden können.^[138] Demnach gilt für den Radius r der sich radial ausbreitenden Ölschicht^[32]:

$$r = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{S_{in}}{\sqrt{\rho\eta}}} \cdot t^{\frac{3}{4}} \quad (2.26)$$

Auf der Basis der getroffenen Prämissen liefert das Modell gute Vorhersagen für die Spreitungsgeschwindigkeit von Silikonölfilmen auf verschiedenen Tensidlösungen für den Zeitraum der ersten Sekunden.

Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass ein einfacher Zusammenhang von Spreitungsfähigkeit und Entschäumerwirkung sich bis dato nicht etablieren lässt. Bezugnehmend auf die vorgestellten Mechanismen der Entschäumung muss das Phänomen der Öl-Spreitung auf Schaumfilmoberflächen wohl stets im Kontext des im Einzelfall diskutierten Schaumsystems bewertet werden.

2.3.1.5 Entschäumerdeaktivierung

Ein in der praktischen Anwendung von Entschäumerformulierungen regelmäßig angetroffenes Problem stellt deren allmählicher Wirkungsverlust im Zuge eines kontinuierlichen Schaumzerstörungsprozesses dar.^[28, 110, 113, 139-141] Zahlreiche Beobachtungen an der zu entschäumenden Flotte, die mit der Entschäumerdeaktivierung einhergehen, sind in der Literatur beschrieben: eine sukzessive zunehmende Trübung der wässrigen Phase^[28], eine allmähliche Emulgierung von Entschäumeröltröpfchen zu immer kleiner werdenden Einheiten^[110] oder eine zunehmende Konzentration der Partikel in den Öltröpfchen.^[139]

Speziell für Öl/ Kieselsäure-Compounds auf der Basis von PDMS-Ölen konnte fußend auf experimentellen Evidenzen folgender Mechanismus deduziert werden^[113]: im Moment einer erfolgreichen Filmruptur soll es zur Emulgierung von auf der Schaumfilmoberfläche vorgestreutem Öl kommen, wodurch die entschäumungsfördernde Wirkung eines solchen *prespread layers* verloren geht (siehe auch Kap. 2.3.1.4). Weiterhin geht eine fortwährende Schaumzerstörung einher mit einer Auftrennung des ursprünglichen Entschäumer-Compounds in zwei Arten von für die Entschäumung inaktiven Spezies: einerseits mit Kieselsäure stark angereicherte Ölkügelchen, die wegen ihrer Nichtdeformierbarkeit für die Wirksamkeit des *bridging-stretching*-Mechanismus ausscheiden; andererseits an Kieselsäure verarmte Öltröpfchen, deren Eintrittsbarriere mithin für eine schnelle Entschäumung zu hoch wird (Kap. 2.3.1.2).

3 Methoden und verwendete Substanzen

3.1 Herstellung von Öl-Compounds

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten Silikonöl-Compounds wurden nach einem einheitlichen, im Folgenden geschilderten Verfahren hergestellt.

Zunächst wird die benötigte Menge der jeweiligen Kieselsäure bzw. des Aluminiumoxids und/ oder des jeweiligen Silikonharzes (im Weiteren werden diese Komponenten zusammenfassend auch als *Füllstoff* bezeichnet) in einem Glasgefäß vorgelegt. Daraufhin erfolgt die Zugabe der berechneten Menge des zu verwendenden Öls.

Die vorliegende Dispersion wird zunächst durch Rühren per Hand und daraufhin mit Hilfe eines Stator-Rotor-Homogenisators (*IKA Ultra-Turrax T25 mit S 25 N - 18 G Dispergierwerkzeug*) bei 8000 – 9500 Upm homogenisiert bis eine feine Verteilung ohne Stippenbildung vorliegt.

Zu dieser Suspension wird anschließend ein Anteil am zu erzielenden Gesamtgewicht von 0,5 Gew.-% einer KOH/ MeOH-Lösung (20 Gew.-% KOH, 80 Gew.-% MeOH) gegeben und die Dispersion nochmals kurz (ca. 5 – 10 s) mit dem o. g. Homogenisator bei 8000 Upm durchmischt.

Das auf diese Weise gewonnene Gemisch wird dann für vier Stunden (es sei denn eine anderslautende Zeit wird angegeben) bei 160 °C gelagert und nach erfolgtem Abkühlen auf Raumtemperatur nochmals für ca. 10 – 15 s bei 8000 Upm homogenisiert.

Im Bezug auf Silikonöl-Compounds bewirkt das geschilderte Vorgehen in erster Linie die Überführung einer zunächst vor dem Erhitzen vorliegenden sog. α -Dispersion in eine β -Dispersion.^[129, 142] Diese unterscheiden sich fundamental vor allem in ihren rheologischen Eigenschaften: während die α -Dispersionen eine gallertartige Konsistenz mit hoher Viskosität und Fließgrenze aufweisen, stellen die β -Dispersionen Systeme dar, in denen die starke Ausprägung elastischer Eigenschaften irreversibel zerstört ist; bei nach wie vor hoher Viskosität zeigen β -Dispersionen ein bereitwilliges Fließverhalten.

Die strukturellen Grundlagen dieses Verhaltens sind noch nicht vollständig geklärt. Als gesichert darf aber gelten, dass im Zuge der Herstellung von β -Dispersionen eine Chemisorption der polymeren Silikonöle auf die Oberflächen der Siliciumdioxid-Spezies vonstatten geht, die in Gegenwart alkalischer Promotoren (hier KOH) gefördert wird.^[142-144]

3.2 Schüttelmethode zur Schaumerzeugung

Die im Folgenden *Schüttelmethode* (oder *-test*) genannte Vorgehensweise zur Schaumerzeugung orientiert sich an einer Methode von *Bartsch*.^[117]

zylinderförmige Glaskolben eines Innendurchmessers von 24 mm und mit einem Fassungsvermögen von ca. 100 ml werden mit einem auf die jeweilige Untersuchung abgestimmten Volumen der schäumenden Lösung beschickt und die Lösungen anschließend mittels zehn kräftiger, binnen ca. 5 s per Hand durchgeführter Schüttelschläge aufgeschäumt. Daraufhin werden die Kolben stehen gelassen. Mit Hilfe einer an einen Rechner gekoppelten CCD-Kamera werden in regelmäßigen Zeitabständen Standbilder der Schaumsäulen generiert, welche daraufhin einer Auswertung zugeführt werden können. Der Versuchsaufbau gestattet es, bis zu fünf Glaskolben gleichzeitig den Schüttelschlägen auszusetzen, so dass statistische Fehler anhand des Vergleichs zwischen mehreren Parallelproben determiniert werden können.

Für die Charakterisierung des Schaumverhaltens werden folgende Systemgrößen definiert:

- V_{Lsg} = Volumen der aufzuschäumenden Tensidlösung
- V_L = vom Schaum eingeschlossenes Luftvolumen
- V_T = Gesamtvolumen aus Schaum und koexistierender, ausgelaufener Flüssigkeit

$$V_T = V_L + V_{Lsg} \quad (3.1)$$

- V_F = Schaumvolumen
- V_S = im Schaum eingeschlossenes Flüssigkeitsvolumen

$$V_F = V_L + V_S \quad (3.2)$$

- V_B = Volumen der mit dem Schaum koexistierenden, ausgelaufenen Flüssigkeit

$$V_{Lsg} = V_B + V_S \quad (3.3)$$

- Φ_g = Volumenbruch der Gasphase im Schaum
- Φ_{fl} = Volumenbruch der flüssigen Phase im Schaum („Schaumdichte“)

$$\Phi_g = \frac{V_L}{V_F} \quad (3.4)$$

$$\Phi_{fl} = \frac{V_S}{V_F} = 1 - \Phi_g \quad (3.5)$$

3.3 Sprudelmethode zur Schaumerzeugung

Für die Erzeugung von Schaum mit Tensidlösungen wurde als Alternative zur Bartsch-Methode (Kap. 3.2) ein Verfahren angewandt, wie es schematisch in Abb. 3.1 dargestellt ist.

Im Rahmen der sogenannten Sprudelmethode wird Stickstoff durch ein Leitungssystem geführt an dessen Ende eine P1-Glasfritte (Durchmesser der Fritte 5 mm, Porendurchmesser 100 – 160 µm) angebracht ist. Diese Glasfritte taucht ca. 2 cm in die Tensidlösung ein, die in einen graduierten 1000 ml-Glaszylinder eingefüllt wurde. Über die Gasventile wird der Gasdurchfluss gesteuert und jeweils vor Beginn der Messungen auf den gewünschten Wert reguliert.

In das Gasleitungssystem ist eine Waschflasche mit VE-Wasser integriert, so dass das in die Tensidlösung strömende Gas bereits mit Wasser vorgesättigt ist und somit ein übermäßiger Flüssigkeitsverlust im Glaszylinder vermieden wird.

Infolge des Durchströmens durch die Glasfritte erzeugt der Gasstrom beim Verlassen des Kapillarsystems kleine Gasbläschen, die an die Lösungsoberfläche steigen und dort die gewünschte Schaumbildung hervorrufen. Das Schaumvolumen V_F kann mittels der Graduierung des Glaszylinders abgelesen werden.

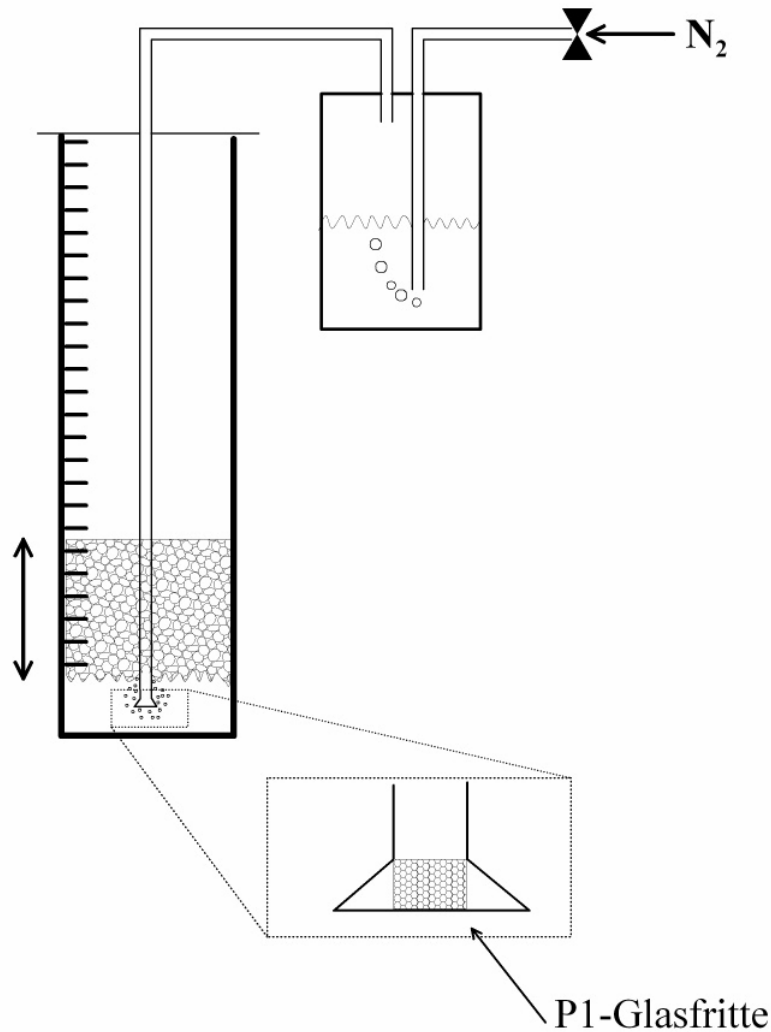


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der Sprudelmethode zur Schaumerzeugung

3.4 Präparative Gelherstellung

3.4.1 Öltreiche Gele

Die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methode zur Herstellung öltreicher Gele orientiert sich sehr eng an dem dafür bekannten Verfahren.^[37]

Zu diesem Zweck wird zunächst stets die dem herzustellenden Gel zugrundeliegende wässrige Tensidlösung mit einer Einwaage von ca. 0,10 – 0,25 g in einem 100 ml fassenden Rollrandglas eines Innendurchmessers von ca. 32 mm vorgelegt. Mit Hilfe eines Schüttelgerätes (*Vortex Genie 2*, *Scientific Industries*) wird die vorgelegte wässrige Lösung aufgeschäumt. Die Ölkomponente – dies können reine Öle oder auch Öl-Compounds sein – wird zunächst unter fortgesetztem Schütteln mit dem Schüttelgerät tropfenweise zugegeben. Dabei ist zu beachten, dass nicht infolge der initialen

Ölzugabe eine Zerstörung der Schaumstruktur erfolgt, da eine Gelherstellung dann nicht mehr erfolgreich möglich ist. Vielmehr muss eine Integration des Öls in das schaumige System vonstatten gehen.

Ist infolge der tropfenweisen Ölzugabe ein Gelvolumen von ca. 5 – 6 ml generiert worden und offenbart das Gel eine stabile Konsistenz, können sukzessive größere Ölvolumina zugeführt werden. Von dieser Herstellungsstufe an genügen nach jeder erfolgten Ölzugabe mehrere kräftige Schleuderbewegungen des Gefäßes mit der Hand, um eine Aufnahme des Öls in das Gel zu bewerkstelligen. Die pro Zugabeschritt addierte Ölmenge sollte ein Volumen von ca. 3 ml nicht überschreiten.

Der Sättigungspunkt der Ölzugabe zeichnet sich dadurch aus, dass das dem Gelsystem in der letzten Zugabestufe hinzugefügte Öl auch nach zahlreichen Schleuder- oder Schüttelbewegungen nicht mehr vollständig in die Gelphase eingebaut werden kann und mithin ein Überstand des Öls sichtbar wird.

3.4.2 Wasserreiche Gele

Die experimentelle Grundlage für die Herstellung wasserreicher Gele wurde der Literatur entnommen^[103] und entspricht dem in Kap. 3.4.1 beschriebenen Vorgehen zur Präparation ölreicher Gele. Die Einwaagemenge der aufzuschüttelnden Öl/ Tensidlösung beträgt hier jedoch $m = \text{ca. } 1,0 \text{ g}$.

3.5 Viskosität und Rheologie

Die Rheologie beschäftigt sich mit dem Studium von Deformation und Fließeigenschaften von Materie, genauer gesagt mit deren mechanischen Eigenschaften unter Ausübung verschiedener den Probenkörper deformierender Bedingungen. In kolloidalen Systemen wird das Fließverhalten grundlegend durch die Art der in ihnen vorliegenden Aggregate bestimmt.

Das Verhalten ideal viskoser Flüssigkeiten, die sich dadurch auszeichnen, dass ihre Viskosität keine von der ausgeübten Scherspannung abhängige Größe ist, wird durch das Newton'sche Gesetz beschrieben:

$$p_{21} = \eta \cdot \frac{d\gamma_{21}}{dt} \quad (3.6)$$

p_{21} : Schubspannung
 η : dynamische Viskosität
 γ_{21} : Scherdeformation

Die in der vorliegenden Arbeit dokumentierten Viskositäten wurden bestimmt:

- für sämtliche Tensidlösungen und Silikonöle mit Hilfe von Ubbelohde-Kapillarviskosimetern (*Schott Typ-Nr. 532 03* mit *AVS/N* und *AVS/ST*) mit jeweils geeigneten Kapillardurchmessern (*Kapillaren Nr. 0c, Ic, II, IIc*)
- für sämtliche Silikonöl-Compounds mit einem schubspannungskontrollierten Rotationsrheometer (*Bohlin CS10*). Für die durchgeführten Messungen stand eine Kegel-Platte-Messgeometrie zur Verfügung.

Alle Viskositätsmessungen wurden bei einer Temperatur von $T = 20\text{ °C}$ durchgeführt.

3.6 Kontaktwinkelmessungen

Im Rahmen von Kontaktwinkelmessungen werden zwei fluide Phasen (für gewöhnlich Luft und ein flüssiges Medium) auf einer festen Trägeroberfläche miteinander in Kontakt gebracht, so dass es auf dem Festkörper zur Ausbildung einer Dreiphasenkontaktlinie kommt (Abb. 3.2).

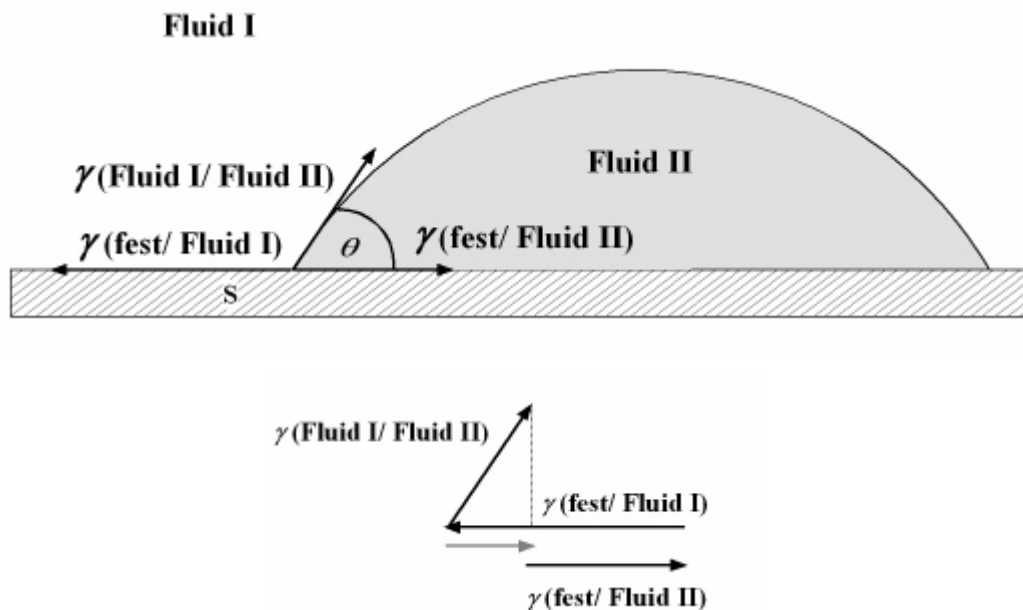


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Dreiphasenpunktes bei Kontaktwinkelmessungen

An einem beliebigen Punkt dieser Dreiphasenlinie muss im mechanischen Gleichgewicht des Systems die Young'sche Beziehung erfüllt sein:^[145]

$$\gamma(\text{fest/ Fluid I}) = \gamma(\text{fest/Fluid II}) + \gamma(\text{Fluid I/Fluid II}) \cdot \cos \theta \quad (3.7)$$

θ : Kontaktwinkel

3.6.1 Apparativer Aufbau

Zusätzlich zu den weit verbreiteten Kontaktwinkelmessungen mit Luft als das System Festkörper (S)/ Tropfenmedium (II) umgebende fluide Medium (I) wurden auch Messungen durchgeführt, die wässrige Lösungen oder Öle als umgebende Medien aufweisen (Abb. 3.3).

Die den Festkörper kontaktierenden Tropfen (II) wurden erzeugt, indem die Spitze einer Pasteurpipette in das umgebende Medium (I) eingetaucht und das Tropfenmedium (Luft, wässrige Lösung oder Öl) ausgepresst wurde. In Fällen, in denen die Tropfenphase eine niedrigere Dichte als das umgebende Medium aufweist, wurde Gebrauch von im Bereich der Kapillarenspitze U-förmig gebogenen Pipetten gemacht, um eine Adhäsion des Tropfens an die Unterseite der Festkörperoberfläche zu ermöglichen.

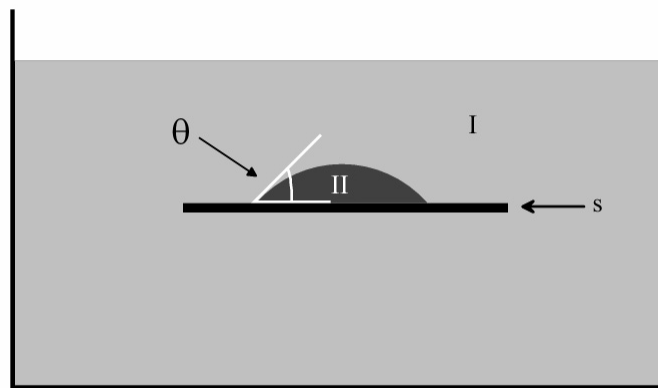


Abb. 3.3: Experimentelle Realisation von Kontaktwinkelmessungen mit einer wässrigen Lösung oder einem Öl als umgebender Phase (I); Tropfenphase (II); Festkörper (S)

Die Benetzungseigenschaften des jeweiligen Systems wurden mit Hilfe einer CCD-Kamera – je nach Geschwindigkeit des beobachteten Vorgangs als Einzelbildsequenz oder Videofilm – aufgezeichnet und die relevanten Größen (Kontaktwinkel, Tropfenbreite und –höhe) mittels eines Bildbetrachtungsprogramms bestimmt.

Die experimentelle Bestimmung der Kontaktwinkel, die nahe bei $\theta = 180^\circ$ liegen (ca. $\theta > 140^\circ$), erweist sich als in zunehmendem Maße schwierig.

3.6.2 Probenpräparation

Die für die vorgestellten Untersuchungen verwendeten Festkörperoberflächen sind – sofern es sich nicht ausgewiesenermaßen um Quarzglasoberflächen handelt – Kalk-Natron-Glas-Objektträger (*Menzel-Gläser*).

Prinzipiell wurden sämtliche Gläser vor deren Verwendung gründlich mit Aceton, Isopropanol, Tensidlösung (1 mM TX-100) und vollentsalztem Wasser (in dieser Reihenfolge) gereinigt.

Das Verfahren, nach dem in den gegebenen Fällen eine Oberflächenbeschichtung im Sinne einer Hydrophobierung der Gläser mittels Silikonölen bzw. Silikonöl/ Silikonharz-Mischungen durchgeführt wurde, wird im Folgenden vorgestellt.

Das Hydrophobierungsmedium wird hergestellt, indem die gegebenenfalls benötigte Menge an Silikonharz mit der berechneten Menge Silikonöl und stets einem Anteil von 1 Gew.-% KOH/ MeOH-Lösung (20 Gew.-% KOH, 80 Gew.-% MeOH) am zu erzielenden Gesamtgewicht der Mischung vermischt wird. Die so erhaltenen Mischungen werden mit einem Stator-Rotor-Homogenisator (*IKA Ultra-Turrax T25 mit S 25 N - 18 G Dispergierwerkzeug*) bei 8000 Upm für ca. 10 – 15 s homogenisiert. Vor der weiteren Verwendung dieser Dispersionen wird gegebenenfalls infolge der Homogenisierung eingetragene Luft durch Stehenlassen oder kurzes Zentrifugieren entfernt.

Die unbehandelten Gläser werden auf Größen von ca. 20 x 20 mm geschnitten und gereinigt. Anschließend werden sie vollständig in das Hydrophobierungsmedium getaucht, so dass die in den späteren Untersuchungen zu benetzenden Oberflächen nicht in Kontakt mit einer Gefäßwandung oder anderen zu präparierenden Gläsern kommen.

Der Ansatz wird anschließend für vier Stunden bei 160 °C gelagert. Nach dieser Hitzebehandlung wird der Ansatz ca. 10 min bei Raumtemperatur abgekühlt bevor die Glaspräparate entnommen werden. Überschüssiges auf den Gläsern befindliches Öl lässt man durch eine aufrechte Positionierung der hydrophobierten Gläser ablaufen. Ein Einsatz der Gläser im Rahmen von Kontaktwinkelmessungen erfolgt frühestens nach 15 h dieser vertikalen Lagerung.

3.7 Grenzflächenspannungsmessungen

Die Adsorption amphiphiler Stoffe an der Grenzfläche zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Phasen verringert die dort wirksame Grenzflächenspannung gemäß^[44]

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i \cdot d \ln a_i \quad (3.8)$$

γ : Grenzflächenspannung

Γ_i : Grenzflächenüberschusskonzentration der Komponente i

a_i : Aktivität der Komponente i in der Volumenphase

Sämtliche Grenzflächenspannungen wurden, soweit nicht anders lautend vermerkt, nach der Methode des hängenden Tropfens an einem Messgerät des Typs *Dataphysics OCA 20* durchgeführt. Grundlage dieser Methode bildet die Determinierung des Tropfenprofils eines an einer Kapillare

hängenden und in ein zweites fluides Medium (Luft oder Flüssigkeit) eintauchenden Tropfens.

Für den Kapillardruck eines hängenden Tropfens gilt die Laplace-Gleichung

$$p_{\gamma} = \gamma (\rho_1 + \rho_2) \quad (3.9)$$

ρ_1 und ρ_2 sind die beiden reziproken Hauptkrümmungsradien des Tropfens am Ort x .

$1/\rho_1$ ist der Radius des Kreises, der sich am Ort x optimal an die Tropfenkontur anschmiegt.

$$\rho_1 = - \frac{\frac{d^2}{dx^2} y(x)}{\left(1 + \left(\frac{d}{dx} y(x) \right)^2 \right)^{(3/2)}} \quad (3.10)$$

Für den rotationssymmetrischen Tropfen ist der Radius des zweiten Krümmungskreises folgendermaßen bestimmt: die Normale am Ort x an die Konturlinie schneidet die Rotationsachse $y = 0$; die Länge dieser Strecke ist der zweite Krümmungsradius $1/\rho_2$.

$$\rho_2 = \frac{1}{y(x) \sqrt{1 + \left(\frac{d}{dx} y(x) \right)^2}} \quad (3.11)$$

Der Kapillardruck muss durch den hydrostatischen Druck kompensiert werden, wobei gilt

$$p_{\gamma} = \frac{2\gamma}{r_0} - \Delta\rho g x \quad (3.12)$$

Dabei bedeutet x die Höhe des Tropfens gemessen ab seinem Scheitel.

Damit erhält man

$$\frac{2}{r_0} - B x = - \frac{\frac{d^2}{dx^2} y(x)}{\left(1 + \left(\frac{d}{dx} y(x) \right)^2 \right)^{(3/2)}} + \frac{1}{y(x) \sqrt{1 + \left(\frac{d}{dx} y(x) \right)^2}} \quad (3.13)$$

wobei

$$B = \frac{\Delta\rho g r_0}{\gamma} \quad (3.14)$$

Diese Differentialgleichung wird numerisch integriert. Für die Startwerte wird ein Ort sehr nahe bei $x = 0$ gewählt, weil dort die Tropfenform noch sehr genau einer Kugel mit dem Radius r_0 entspricht. Die Startwerte werden variiert bis die Tropfenkontur mit der berechneten Form übereinstimmt.

Integration und Anpassung benötigen mit typischen PCs nur wenige Millisekunden. Die Ungenauigkeiten dieser Methode lassen sich auf Fehler bei der Aufnahme und der Digitalisierung des Tropfenumrisses zurückführen.

Für die exakte Bestimmung der Tropfengröße ist es sinnvoll, Objektive mit telezentrischer Abbildung^[146, 147] zu verwenden. Hierdurch werden Parallaxenfehler bei geringen Verschiebungen des Tropfens in der x -Richtung nahezu vollständig vermieden.

Vor der Verfügbarkeit moderner PCs war es üblich, aus den ermittelten Tropfendimensionen tabellarisch die Oberflächenspannungen zu ermitteln.

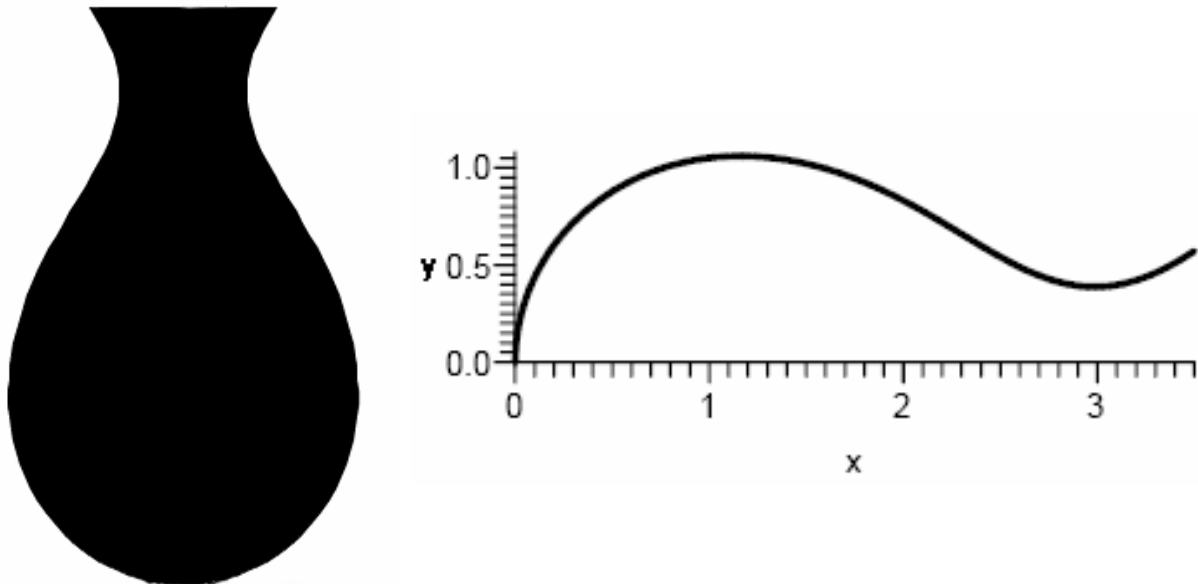


Abb. 3.4: Profil eines hängenden Tropfens (links) und mathematisch angepasste Tropfenkontur (rechts)

3.8 Dichtemessungen

Sämtliche Dichtemessungen, z.B. als Grundlage für die Bestimmung der Grenzflächenspannungen nach der Methode des hängenden Tropfens, wurden an einem Messgerät, das nach dem Biegeschwingerprinzip arbeitet (*Chempro Paar OCR-D*), durchgeführt.

Hierzu wird die Probenlösung in eine U-förmig gebogene Glaskapillare gefüllt, welche elektronisch in eine ungedämpfte Schwingung versetzt wird. Aus der Schwingungsdauer bzw. der Eigenfrequenz des schwingenden Elements kann dann aufgrund des Umstands, dass das an der Schwingung teilnehmende Volumen stets gleich ist, die Dichte der Probenlösung berechnet werden.

3.9 Spreitungsmessungen

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Spreitungsmessungen von Silikonölen bzw. Silikonöl-Compounds auf schäumenden Flotten wurden in Form zweier verschiedener experimenteller Setups verwirklicht: dem Kugelschaum- und dem Polyederschaumsystem.

Wesentliches Merkmal beider Varianten ist, dass auf der Oberfläche der jeweils zugrundeliegenden Tensidlösung eine Schaumschicht erzeugt wird, die zweierlei Funktionen erfüllen soll. Zum einen ist die Schaumdecke ein Indikator für den Spreitungsprozess von Ölen auf der Lösungsoberfläche und ersetzt in dieser Rolle die häufig hierfür eingesetzten Lycopodium-Sporen. Zum anderen gewährt die Verwendung von Schaum als visualisierendes Element gleichzeitig eine Bewertung möglicherweise stattfindender Schaumzerstörungsprozesse. Insbesondere die Berücksichtigung des zweiten Aspekts ist zentraler Bestandteil der im Bezug auf Schaumstabilitäten zu diskutierenden Experimente.

Die Verfahren der Schaumerzeugung werden im Folgenden präsentiert.

a) Kugelschaumsystem

In einen gründlich gereinigten, runden Glastrog (Durchmesser vorzugsweise min. 110 mm) wird die benötigte Tensidlösung möglichst blasenfrei eingefüllt. Durch eine P2-Glasfritte (Durchmesser der Fritte 5 mm, Porendurchmesser 40 – 100 µm) wird Luft in die Tensidlösung eingeleitet. Infolgedessen bildet sich an der Lösungsoberfläche ein feinporiger Kugelschaum.

b) Polyederschaumsystem

In einen gründlich gereinigten, runden Glastrog mit hohen Glaswandungen (Durchmesser vorzugsweise ca. 80 mm) wird die benötigte Tensidlösung möglichst blasenfrei eingefüllt. Durch eine Pasteurpipette wird Luft gleichmäßig in die Tensidlösung eingeleitet. Infolgedessen bildet sich

an der Lösungsoberfläche eine grobporige Polyederschäumstruktur.

Ist (sowohl für a) als auch für b)) die Lösungsoberfläche vollständig mit dem gewünschten Schaum bedeckt, wird in die Mitte des Glastroges das gewünschte Volumen des Silikonöls bzw. Silikonöl-Compounds mit Hilfe einer Pipette (*Gilson Pipetman Classic P20*) aufgebracht. Das Spreitungs- bzw. Schaumzerstörungsgeschehen wird mittels einer CCD-Kamera aufgezeichnet und anschließend einer Videoanalyse unterzogen.

3.10 Dynamische Lichtstreuung

Die Brown'sche Molekularbewegung von in einem flüssigen Medium dispergierten Teilchen führt zu statistischen Schwankungen der Intensität des durch diese Teilchen gestreuten Lichts. Mithin stellt die Streuintensität keine zeitlich konstante Größe dar, sondern sie schwankt um einen Mittelwert. Im Rahmen der dynamischen Lichtstreuung (DLS, Photokorrelationsspektroskopie, PCS, Quasielastische Lichtstreuung, QELS) werden diese Schwankungen durch eine Autokorrelationsfunktion erfasst, wobei

$$G(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I(t_i) \cdot I(t_i + \tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \quad (3.15)$$

Für sehr kleine Verzögerungen τ sind $I(t)$ und $I(t + \tau)$ quasi gleich groß und es gilt

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \langle I^2(t) \rangle \quad (3.16)$$

Für sehr große Verzögerungen τ hingegen sind die Intensitäten praktisch unkorreliert:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \langle I(t) \rangle^2 \quad (3.17)$$

Für $0 < \tau < \infty$ muss $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle$ demnach von $\langle I^2(t) \rangle$ auf $\langle I(t) \rangle^2$ abnehmen.

In einem monodispersen System besteht zwischen der Autokorrelationsfunktion der Intensität $G(\tau)$ und dem Diffusionskoeffizienten der Translation D ein Zusammenhang gemäß

$$G(\tau) = I_{t=\infty}^2 [1 + A \cdot \exp(-2D \cdot q^2 \cdot \tau)] \quad (3.18)$$

A : Amplitudenfaktor, wobei $0 < A < 1$

Der Streuvektor q ist gegeben durch

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.19)$$

n : Brechungsindex des Lösungsmittels

λ : Wellenlänge des eingestrahnten Lichts

θ : Streuwinkel

In polydispersen Systemen gilt entsprechend

$$G(\tau) = I_{t=\infty}^2 \left[1 + \left(\sum_i A_i \cdot \exp(-2D_i \cdot q^2 \cdot \tau) \right)^2 \right] \quad (3.20)$$

Auf der Grundlage der erhaltenen Diffusionskoeffizienten D lässt sich schließlich nach der für Kugeln gültigen Stokes-Einstein-Beziehung der hydrodynamische Radius r_H der dispergierten Teilchen errechnen:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad (3.21)$$

k_B : Boltzmann-Konstante

T : Temperatur

η : Viskosität der Dispersion

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angestellten Messungen wurden an einem Goniometer von *Brookhaven Instruments (BI-200SM)* bei einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ mit einem He/Ne-Laser einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ durchgeführt. Die Korrelationsfunktion wurde mit einem Digitalkorrelator (*BI 9000 AT V6.03d Advanced Digital Correlator, Brookhaven Instruments*) aufgezeichnet.

3.11 Mikroskopie und Strukturaufklärung

Zur mikroskopischen Aufklärung der Gelstrukturen (Kap. 6 und 7) sowie zur Beobachtung der Halo-Bildung (Kap. 10.1.2) fand ein Phasenkontrastmikroskop (*Leica DM E*) mit Objektiven der *Leica C Plan*-Serie (*10x/0,22 PH1; 20x/0,40 PH1; 40x/0,65 PH2; 100x/1,25 Oil PH3*) Verwendung. Das Prinzip der Phasenkontrastmikroskopie beruht auf der Tatsache, dass infolge des Durchtritts des Lichts durch ein Probenmaterial mit Brechungsindexunterschieden Phasendifferenzen zwischen den einzelnen Lichtwellenzügen entstehen. Diese Phasendifferenzen werden durch den speziellen Strahlengang eines Phasenkontrastmikroskops zur kontrastreichen Darstellung des Probenmaterials genutzt (Abb. 3.5).^[148]

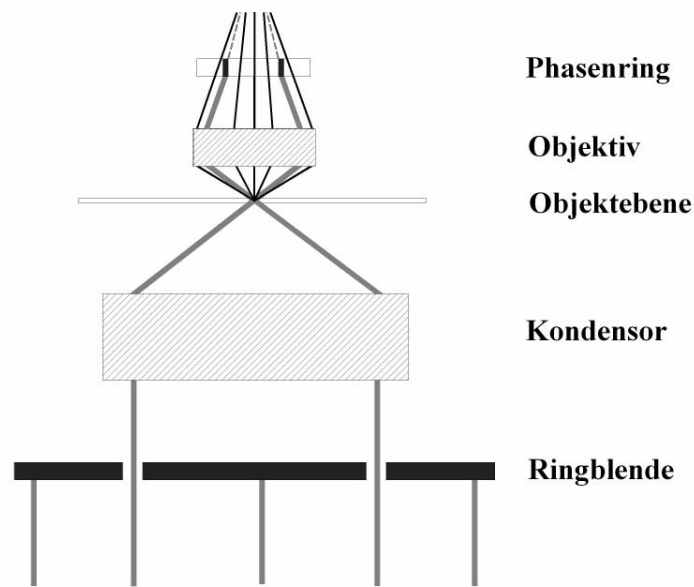


Abb. 3.5: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Phasenkontrastmikroskop

Die ringförmige Phasenblende blockiert einen großen Teil des von der Lichtquelle stammenden Lichts und lässt nur einen Lichtkranz auf den Kondensor treffen, der das Licht auf die Objekzebene fokussiert. Durch Beugung wird ein kleiner Teil des Lichts an den Strukturen des mikroskopischen Präparats aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt. Während im weiteren Verlauf das gebeugte Licht den Phasenring ungehindert passiert, wird das direkte Mikroskopierlicht durch die Tönung des Phasenrings abgeschwächt. Die Interferenz von gebeugtem und geschwächtem, direkten Licht bewirkt dann in der sog. Zwischenbildebene eine starke Kontrastierung des Phasenpräparats.

Die durchgeführten Tröpfchengrößenverteilungen wurden anhand von mit einer an das Mikroskop montierten CCD-Kamera erstellten Bildern ausgewertet. Dies geschah unter Zuhilfenahme einer Bildanalysesoftware (*ImageJ*).^[149] Die aufgezeichneten Bilder wurden zu Zwecken der Ermittlung der Tröpfchengrößenverteilungen zunächst in Dateien mit einer Farbtiefe von 8 Bit konvertiert und anschließend durch Tonwertkorrektur in kontrastreiche, von Bildstörungen befreite Aufnahmen überführt. Durch individuelle Angleichung der Detektionsschwellenwerte (*threshold*) wurde die Grundlage für die automatische Unterscheidung von Hintergrund und Tröpfchenstruktur erzielt. Schließlich erfolgte die softwaremäßige Analyse der Teilchengrößenverteilung durch geeignete Wahl der Analysenparameter (*size* [Pixel²]: 7 – infinity; *circularity*: ca. 0,40 – 1,00).

3.12 Reinigungsprozeduren

Sämtliche Glasgeräte, die bei der Herstellung von Silikonöl-Compounds oder der Durchführung von Untersuchungen unter Beteiligung von Silikonölen eingesetzt wurden, mussten zur Vermeidung eines „Memory-Effektes“ gründlichen Reinigungsprozeduren unterzogen werden.^[144, 150]

Folgendes Verfahren kam hierfür zur Anwendung:

die zu reinigenden Glasgeräte werden in ein Bad von Isopropanol/ 2-Butanon/ KOH (Gewichtsverhältnis ca. 60/ 30/ 10) getaucht bzw. mit dieser Mischung befüllt und mindestens 48 h in Kontakt mit der Reinigungslösung belassen, bevor sie mit Isopropanol, 2-Butanon und VE-Wasser gespült wurden.

3.13 Verwendete Substanzen

Substanzname	Hersteller	Reinheit
Kaliumhydroxid, Plätzchen (KOH)	Merck	p.a., reinst
Methanol (MeOH)	Merck	p.a. (> 99,8 %)
2-Butanon	Fluka	purum (≥99.0 %)
Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester Natriumsalz (AOT)	Fluka	purum (~ 98 %)
Natriumdodecylsulfat	Serva	2x cryst., analytical grade
Octansäure Natriumsalz (NaCap)	Merck-Schuchardt	zur Synthese (97 %)
Tetradecyltrimethylammoniumbromid (C ₁₄ TAB)	Aldrich	99 %
Lutensol TO109	Condea	85 %
Triton X-100 (TX-100)	Dyneon	
Arkopal 040	Hoechst	
Arkopal 050	Hoechst	
<i>n</i> -Heptan	Acros Organics	p.a. (> 99,8 %)
Hexamethyldisiloxan (HMDSO)	Goldschmidt	
Aluminiumoxid C (AluC)	Degussa	

Silikonöle

Die verwendeten Siliconöle wurden von der Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt. Dabei wurden zum einen die Polydimethylsiloxane (PDMS; Abb. 3.6 oben) AK5, AK10, AK350 sowie AK8000, zum anderen das Polyphenylmethylsiloxan (PPMS; Abb. 3.6 unten) APF130 eingesetzt. Das Verhältnis x:y in dem verwendeten Typ PPMS-Öl beträgt ca. 1:1.^[151]

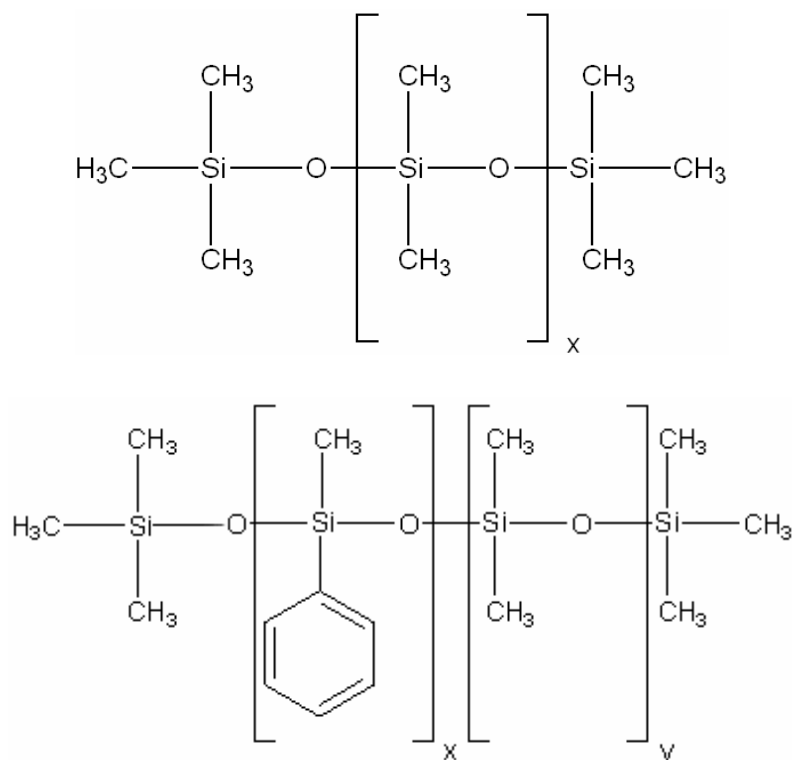


Abb. 3.6: Chemische Struktur von PDMS (oben) und PPMS (unten)

	η [mm ² /s] (25°C)	ρ [g/cm ³] (25°C)
AK5	5	0,92
AK10	10	0,93
AK350	350	0,968
AK8000	8000	0,97
APF130	130	1,06

Tab. 3.1: Kennzeichnende physikalisch-chemische Größen der verwendeten Siliconöle^[151, 152]

Kieselsäuren

Die verwendeten Kieselsäurepartikel HDK V15 sowie HDK H15 wurden von der Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um sogenannte *pyrogene Kieselsäure*, die flammenhydrolytisch bei ca. 1200 °C aus Tetrachlorsilan in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme erzeugt wird. Am Ende des Produktionsprozesses resultieren flockige Agglomerate einer Größe von ca. 10 – 50 µm. Diese Agglomerate weisen eine Silanolgruppendichte von ca. 1,5 – 3 SiOH/nm² auf. Durch Umsetzung mit Organosiliciumverbindungen wird diese hydrophile Kieselsäure in hydrophobe Kieselsäure überführt.^[153]

Bei HDK V15 handelt es sich um einen hydrophilen, bei HDK H15 um einen hydrophoben Kieselsäuretyp. Die BET-Oberflächen betragen: 150 ± 20 m²/g (HDK V15) bzw. 120 ± 20 m²/g (HDK H15).^[154]

Silikonharze

Bei den Silikonharzen handelt es sich um niedermolekulare, dreidimensional strukturierte Silikonpolymere, die z.B. in Polydimethylsiloxanen sehr gut löslich sind.^[155] Üblicherweise werden sie in einem Sol-Gel-Prozess durch Cohydrolyse von Tetraethoxysilan (TEOS) und Trimethylchlorsilan hergestellt.^[156, 157] Sämtliche Silikonharze wurden von der Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt.

Die Silikonharze MQ803 und B1100 bestehen ausschließlich aus R₃SiO_{1/2}- und SiO_{4/2}-Funktionalitäten (sog. M- und Q-Funktionalitäten).

	M/Q-Verhältnis	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]
MQ803	0,68	7752	2376
B1100	1,3	1450	850

Tab. 3.2: Kennzeichnende physikalisch-chemische Größen der verwendeten Silikonharze^[140]

Das Silikonharz BS1321 ist ein praktisch nur aus RSiO_{3/2}-Funktionalitäten (sog. T-Einheiten) aufgebautes Silikonharz einer gewichtsmittleren Molmasse von 10710 g/mol.^[140]

4 Charakterisierung des Schaumverhaltens reiner Tensidlösungen

Im Rahmen des folgenden Abschnitts soll eine grundlegende Charakterisierung des Schaumverhaltens ausgewählter wässriger Tensidlösungen durchgeführt werden. Dabei kommt als experimentelles Untersuchungsverfahren der in Kap. 3.2 beschriebene Schütteltest (*Bartsch-Methode*) zur Anwendung.

Ziel ist es, typische Muster im Schaumverhalten, d.h. in der Schaumentwicklung wie auch im Schaumzerfall, als Funktion verschiedener Parameter, z.B. der Tensidkonzentration, herauszuarbeiten.

Da unmittelbar im Anschluss an die Schaumerzeugung oftmals eine klare visuelle Unterscheidung von Schaum- und Flüssigkeitsphase im unteren Bereich der Glaskolben wegen des diffusen Charakters des Übergangs zwischen den beiden „Phasen“ erschwert ist, wurde zu Auswertungszwecken zumeist nicht das Schaumvolumen V_F , sondern das Volumen der eingeschlossenen Luft V_L gemäß Gl. (3.1) herangezogen.

4.1 *Natriumcaprylat (Natriumoktanoat, NaCap) - Schaum*

Als exemplarischer Vertreter für schnell zerfallende Schaumsysteme wurde das Natriumcaprylat (NaCap)-Tensidsystem gewählt. Dies bietet den Vorteil, dass es im Gegensatz zu den typischen Systemen persistenter Schäume die umfassende Charakterisierung aller Schaumparameter in kurzen Messzeiten ermöglicht.

Für die Bewertung des Schaumverhaltens von NaCap-Lösungen wurden stets 20 ml der jeweiligen Lösung zugrunde gelegt.

4.1.1 Untersuchungen zur Schaumbildungsfähigkeit

Das Ergebnis einer Auftragung des maximalen, unmittelbar im Anschluss an die Schaumherstellung im Schaum befindlichen Luftvolumens V_L^0 gegen die Tensidkonzentration der aufgeschäumten Lösung geht aus Abb. 4.1 hervor. Deutlich lässt sich erkennen, dass die untersuchte Konzentrationsspanne der NaCap-Lösungen in zwei Teilbereiche unterteilt werden kann: einerseits in einen Bereich in dem mit steigender NaCap-Konzentration das Volumen V_L^0 linear mit einer

Steigung von 0,12 ml/mM zunimmt; andererseits in einen Teilbereich oberhalb einer Grenzkonzentration c_{tr} innerhalb dessen das im gebildeten Schaum eingetragene Luftvolumen in guter Näherung konstant bleibt. Die unter der Annahme eines konstanten Wertes für V_L^0 im höher konzentrierten Segment ermittelte Konzentration für den Übergang zwischen beiden Teilbereichen liegt bei $c_{tr} = (0,34 \pm 0,03)$ M und mithin nur knapp unterhalb der cmc von NaCap (cmc (NaCap) = 0,38 M^[158]).

Eine entsprechende Untersuchung auf der Basis des Schaumvolumens V_F gemäß Gl. (3.2) liefert $c_{tr} = (0,33 \pm 0,04)$ M.

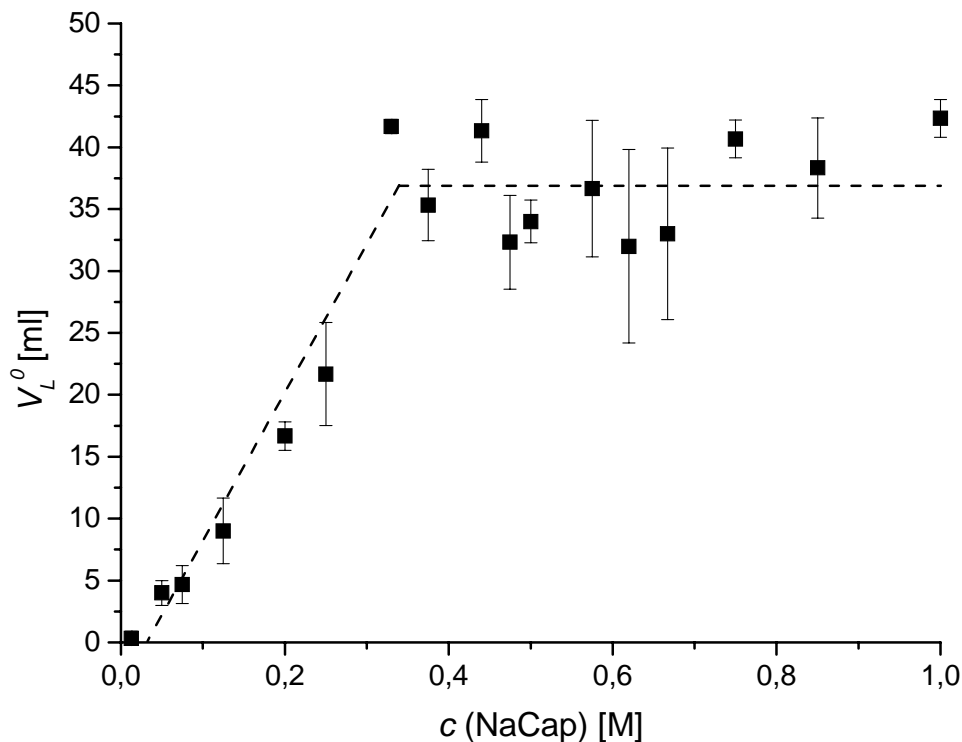


Abb. 4.1: Anfangsschaumvolumen V_L^0 als Funktion der NaCap-Konzentration der aufgeschäumten Lösung

4.1.2 Untersuchungen zur Schaumstabilität

Abb. 4.2 und Abb. 4.3 zeigen exemplarisch die zeitliche Entwicklung des von NaCap-Schäumen eingeschlossenen Luftvolumens V_L sowie des durch Drainage aus dem Schaum ausgelaufenen *bulk*-Volumens V_B .

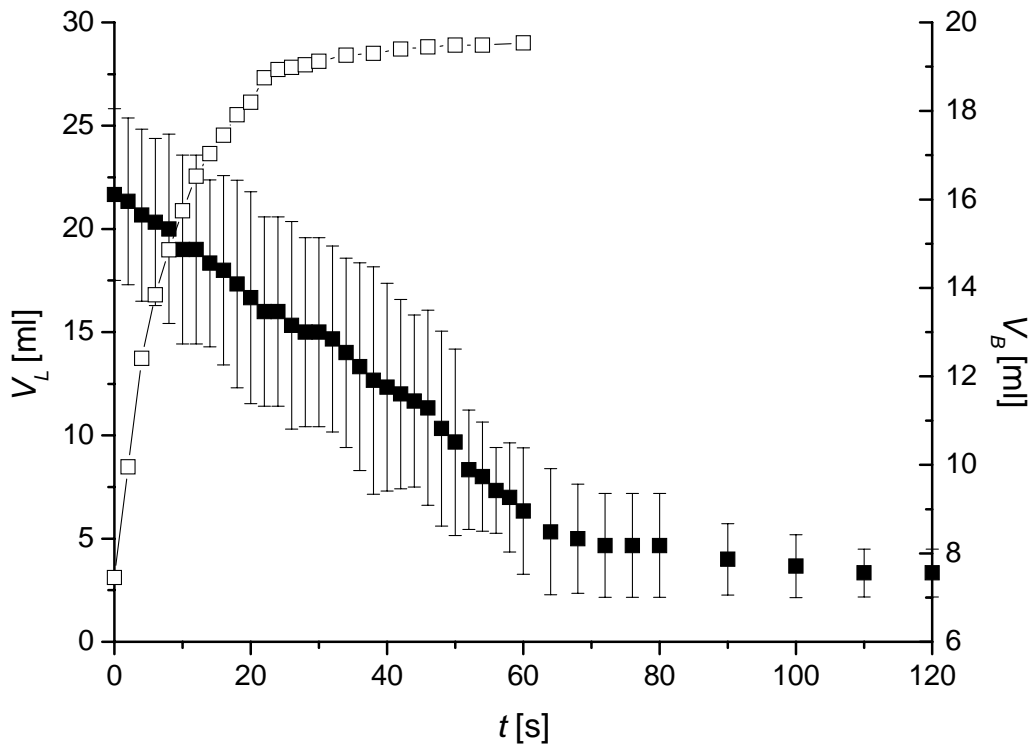


Abb. 4.2: Luft (V_L)- und *bulk*-Volumen (V_B) des Schaums von 20 ml einer 0,25 M NaCap-Lösung als Funktion der Zeit

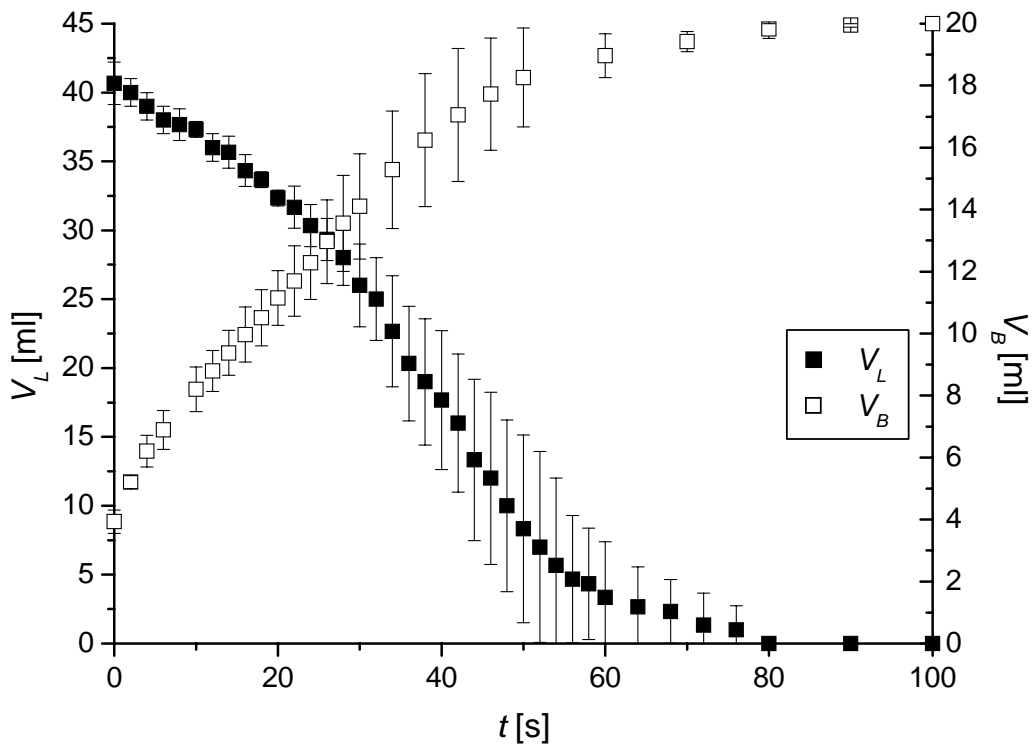


Abb. 4.3: Luft (V_L)- und *bulk*-Volumen (V_B) des Schaums von 20 ml einer 0,75 M NaCap-Lösung als Funktion der Zeit

Wie die beiden Abbildungen demonstrieren, unterscheidet sich das Schaumzerfallsverhalten von NaCap-Schäumen charakteristisch für Konzentrationen unterhalb und oberhalb der cmc .

Unterhalb der cmc nimmt das Luftvolumen nahezu linear mit der Zeit ab, bis schließlich ein Restvolumen des Schaums langsamer relaxiert. Entsprechend nimmt das ausgelaufene Flüssigkeitsvolumen V_B anfangs linear mit der Zeit zu, um dann im ähnlichen Zeitbereich wie oder schneller als das Luftvolumen zu relaxieren.

Oberhalb der cmc tritt ein sigmoides Zeitverhalten des Luftvolumens in Erscheinung, dem ein geringer Anteil eines schnellen exponentiellen Zerfalls überlagert ist. Dieser sigmoide Verlauf wird mit zunehmender Tensidkonzentration immer deutlicher ausgeprägt (Anhang Kap. 14.1). Die maximale Schaumzerfallsgeschwindigkeit $v_{z,max}$ liegt am Wendepunkt der sigmoiden Kurve.

Das Drainage- und das Schaumzerfallsverhalten sollen in den beiden folgenden Abschnitten einer eingehenderen Untersuchung unterzogen werden.

a) Drainage

Die erhaltenen Auslaufkurven $V_B(t)$ des wenig stabilen NaCap-Schaumsystems lassen sich mit keiner der zu diesem Zweck üblicherweise verwendeten Funktionen (Gl. (2.8) – (2.10)) gut beschreiben. Der Grund hierfür liegt darin, dass das ausgelaufene Flüssigkeitsvolumen anfangs in sehr guter Näherung linear mit der Zeit zunimmt (Abb. 4.2, Abb. 4.3, Anhang Kap. 14.1). Weder mit einem doppelt exponentiellen Ansatz noch mit einem Ansatz im Sinne einer Reaktion zweiter Ordnung kann dieser Bereich überzeugend wiedergegeben werden.

Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, die Anfangsauslaufgeschwindigkeit dV_B / dt als Funktion der NaCap-Konzentration aufzutragen (Abb. 4.4). Oberhalb der cmc nimmt die Anfangsauslaufgeschwindigkeit exponentiell mit c (NaCap) ab, während sie unterhalb der cmc nahezu konstant bleibt.

Das Auslaufverhalten kann auch durch die Angabe der Halbwertszeit $t_{1/2}$ des Auslaufvolumens charakterisiert werden. Abb. 4.5 zeigt das exponentielle Wachstum dieser Halbwertszeit mit der NaCap-Konzentration. Die cmc ist dabei nicht zu erkennen.

Eine konstante Auslaufgeschwindigkeit nach Gl. (2.7) ist zu erwarten, solange die Schaumstruktur während des Auslaufens der Flüssigkeit nahezu unverändert bleibt.

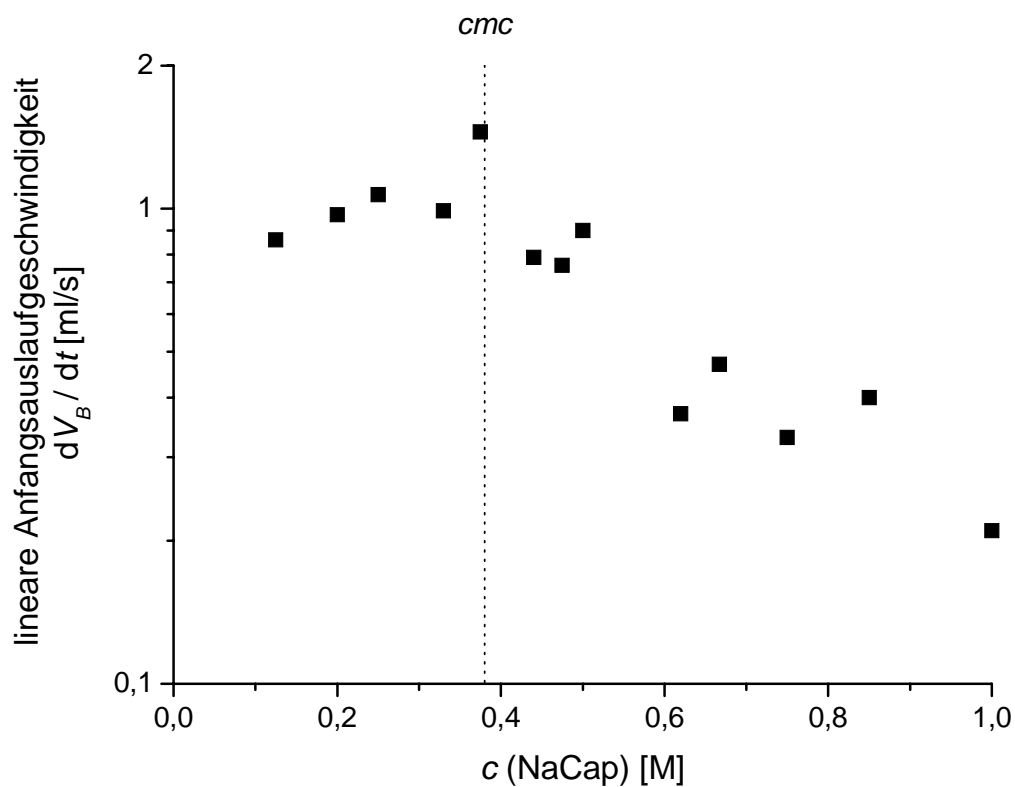


Abb. 4.4: Lineare Anfangsauslaufgeschwindigkeit in Abhängigkeit von c (NaCap) der aufgeschäumten Lösungen

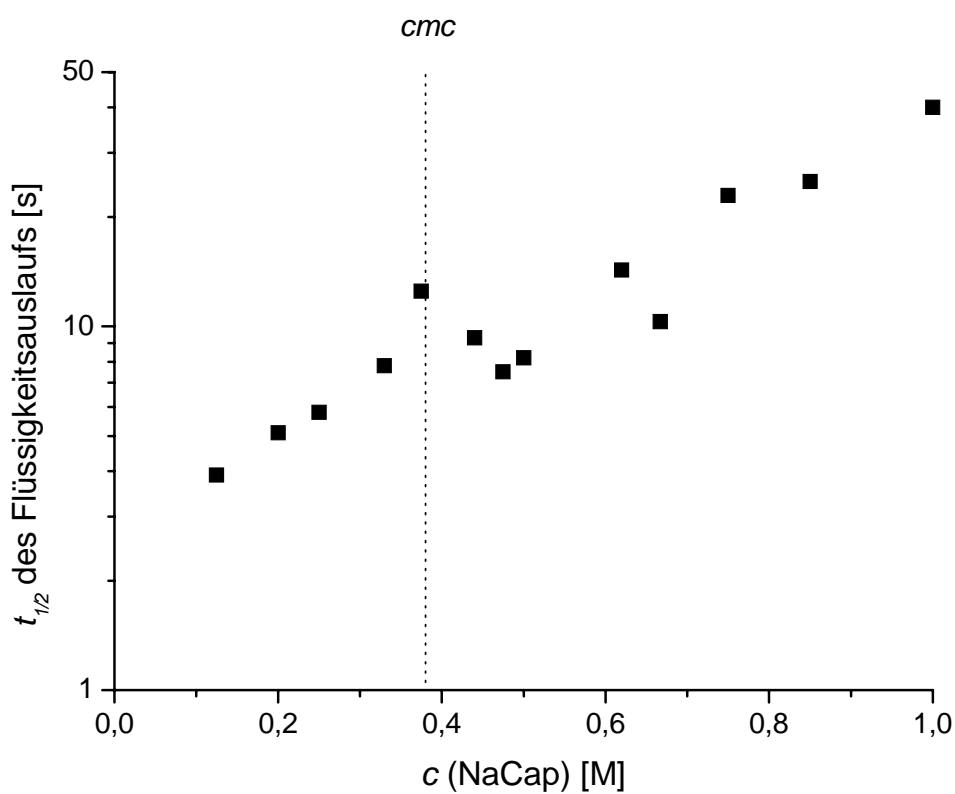


Abb. 4.5: Halbwertszeit des Flüssigkeitsauslaufs aus NaCap-Schäumen in Abhängigkeit von c (NaCap)

b) Schaumzerfall

Die einfachste Charakterisierung des Schaumzerfalls gelingt durch Angabe der Halbwertszeit $t_{1/2}$ des Luftvolumens, d.h. der Zeit zu der die Werte von V_L auf die Hälfte ihrer Anfangswerte V_L^0 abgesunken sind.

Wie aus Abb. 4.6 hervorgeht, nimmt $t_{1/2}$ zunächst mit steigender Konzentration deutlich exponentiell zu. Im Bereich der *cmc* (NaCap) erfolgt ein abruptes Absinken der Halbwertszeiten, bevor dann für ca. $c(\text{NaCap}) > 0,5 \text{ M}$ eine zweite Phase eines mit $c(\text{NaCap})$ exponentiell verlaufenden Anstiegs von $t_{1/2}$ beobachtet werden kann.

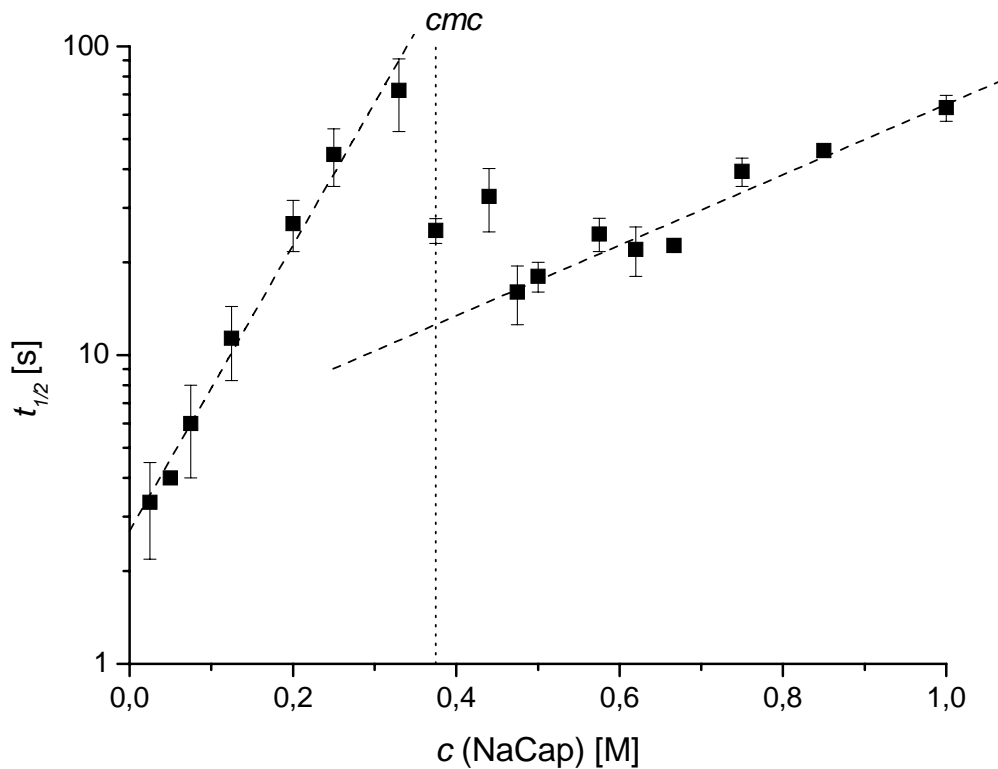


Abb. 4.6: Schaumhalbwertszeiten $t_{1/2}$ von NaCap-Schäumen variierender Konzentration

Geht man von der Annahme aus, dass während der ersten 10 s nach Beendigung der Schaumerzeugung durch Schütteln der Zerfall des generierten Schaumes zeitlich linear vonstatten geht und errechnet auf dieser Basis eine relative initiale Schaumzerfallsgeschwindigkeit $v_z^{0,rel}$ gemäß Gl. (4.1) und (4.2), gelangt man zu der in Abb. 4.7 präsentierten Darstellung.

$$v_z^0 = -\frac{\Delta V_L}{\Delta t} \quad (4.1)$$

$$V_L^{rel} = \frac{V_L}{V_L^0} \quad (4.2)$$

Besonders interessant ist die Beobachtung, dass unmittelbar in der Umgebung der *cmc* eine Abnahme der Schaumstabilität mit steigender NaCap-Konzentration erfasst werden kann.

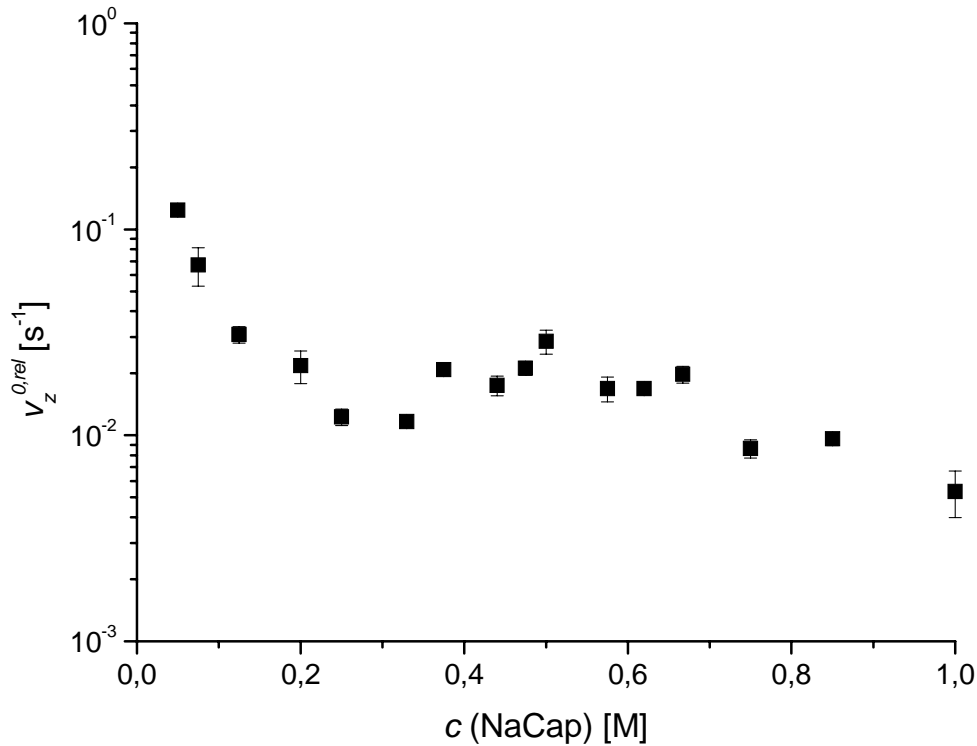


Abb. 4.7: Initiale relative Schaumzerfallsgeschwindigkeit $v_z^{0,rel}$ von Schäumen aus NaCap-Lösungen variierender Konzentration

Für die Anpassung von Schaumzerfallskurven wird von *Plath et al.* folgende, numerisch ermittelte Beziehung angegeben:^[159]

$$V_F(t) = V_F^0 \cdot \exp(-bt - ct^{2,5}) \quad (4.3)$$

V_F^0 : Schaumvolumen zum Zeitpunkt $t = 0$
 b, c : Konstanten

Bemerkenswerterweise fußt Gl. (4.3) *Plath et al.* zufolge auf zwei konsekutiven Prozessen von denen sich der zuerst ablaufende mit einer exponentiellen Gleichung des Typs

$$V_F(t) = A_1 \cdot \exp(-bt) \quad (4.4)$$

und der in einer zweiten Phase des Schaumzerfalls auftretende mit einer Gesetzmäßigkeit entsprechend einer gestreckten Exponentialfunktion

$$V_F(t) = A_2 \cdot \exp(-ct^{2,5}) \quad (4.5)$$

beschreiben ließe.

Zwar wird geltend gemacht, dass die erste Phase aus einer drainagebedingten und die zweite Phase aus einer Gasdiffusions (*Ostwald-Reifung*)-bedingten Destabilisierung des Schaumes resultiere. Eine theoretische Deutung insbesondere des Exponenten 2,5 in Gl. (4.3) und (4.5) fehlt indes.

Die Zerfallskurven von NaCap lassen sich tatsächlich mit einer Funktion der allgemeinen Form

$$V_F(t) = V_F^0 \cdot \exp(-bt - ct^z) \quad (4.6)$$

anpassen. Allerdings ist es dabei notwendig, für den Exponenten z andere Werte als den von *Plath et al.* angegebenen zu verwenden.

Anschaulichere Ergebnisse liefert die Auftragung der maximalen Schaumzerfallsgeschwindigkeit $v_{z,max}$ als Funktion der NaCap-Konzentration (Abb. 4.8). Knapp oberhalb der *cmc* ist diese Geschwindigkeit maximal.

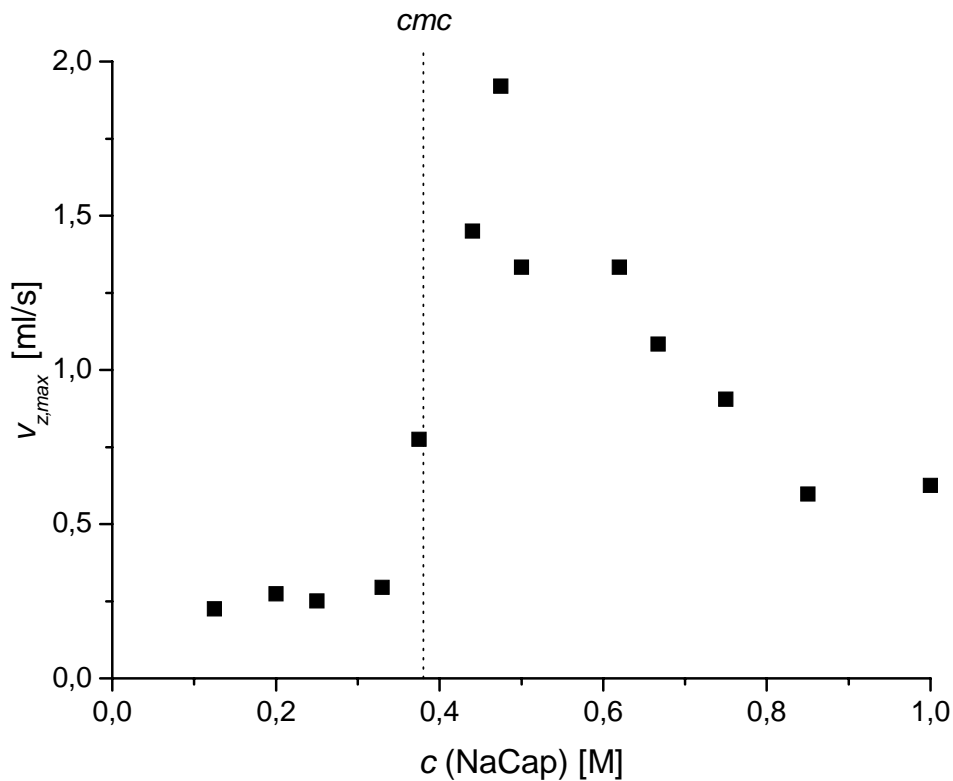


Abb. 4.8: Abhängigkeit der maximalen Schaumzerfallsgeschwindigkeit $v_{z,max}$ von c (NaCap)

Wenn man den Zeitpunkt an dem die Schaumzerfallsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht gegen c (NaCap) aufträgt, erhält man den in Abb. 4.9 gezeigten Zusammenhang. Oberhalb der *cmc* steigt diese Zeit proportional zur Differenz $[c(\text{NaCap}) - cmc(\text{NaCap})]$. Unterhalb der *cmc* wird $v_{z,max}$ hingegen unmittelbar nach Beendigung der Schaumerzeugung ($t = 0$) erreicht. Die beiden Kurvenäste beschreiben das Verhalten sehr gut, wenn man den engen Konzentrationsbereich um die *cmc*, bei der das ungewöhnliche Verhalten auftritt, ausnimmt.

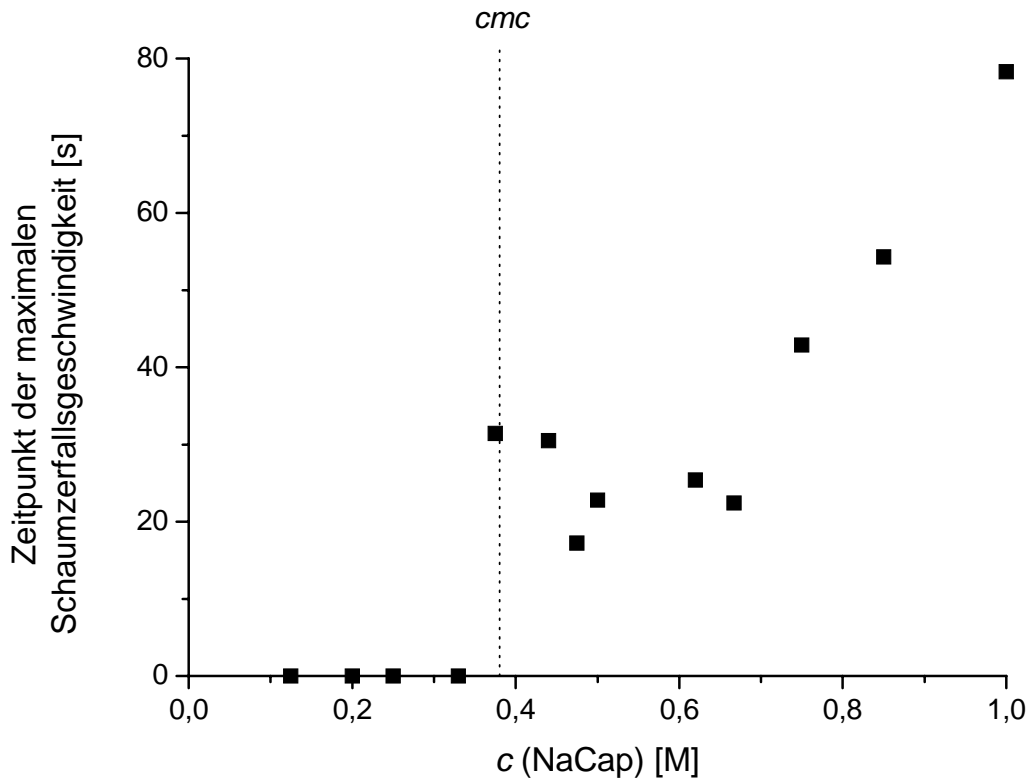


Abb. 4.9: Auftragung des Zeitpunkts des Erreichens von $v_{z,max}$ als Funktion von c (NaCap)

Alternativ zur Schaumzerfallscharakteristik von *Plath et al.* soll folgendes charakteristisches zeitliches Verhalten herausgestellt werden (vgl. hierzu die Abbildungen im Anhang, Kap. 14.1):

Die Anfangsschaumzerfallsgeschwindigkeit ist als konstant anzusehen. Das Luftvolumen nimmt dabei linear mit der Zeit ab. Unterhalb der *cmc* setzt sich dieser lineare $V_F(t)$ - bzw. $V_L(t)$ -Verlauf nahezu bis zum vollständigen Schaumzerfall fort. Oberhalb der *cmc* nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit nach dem schnellen Auslaufen der im Schaum enthaltenen Flüssigkeit zunächst sogar mit fortschreitender Zeit zu, bevor sie sich schließlich exponentiell bis zum vollständigen Schaumzerfall verlangsamt.

4.2 Natriumdodecylsulfat (SDS) - und TritonX-100 (TX-100) - Schaum

SDS- sowie TX-100-Schäume sind wesentlich stabiler als NaCap-Schäume. Die Zeit bis zum vollständigen Schaumzerfall kann in solchen Systemen nicht sinnvoll experimentell erfasst werden (siehe hierzu Kap. 4.2.2 b)).

Der Bewertung des Schaumverhaltens von Natriumdodecylsulfat (SDS)-Lösungen wurden stets 10 ml der jeweiligen Lösung zugrunde gelegt.

Es wurde ermittelt, dass für 1 mM TX-100-Lösungen das im 100 ml-Probengefäß durch Schütteln erhältliche Luft- bzw. Schaumvolumen mit dem Volumen der eingesetzten Tensidlösung nahezu linear (Abb. 4.10) ansteigt. Um die Untersuchungen zum Schaumverhalten bei einem optimalen Schaumvolumen anstellen zu können, wurden im Folgenden für TX-100 stets 20 ml der jeweiligen Lösung zugrunde gelegt.

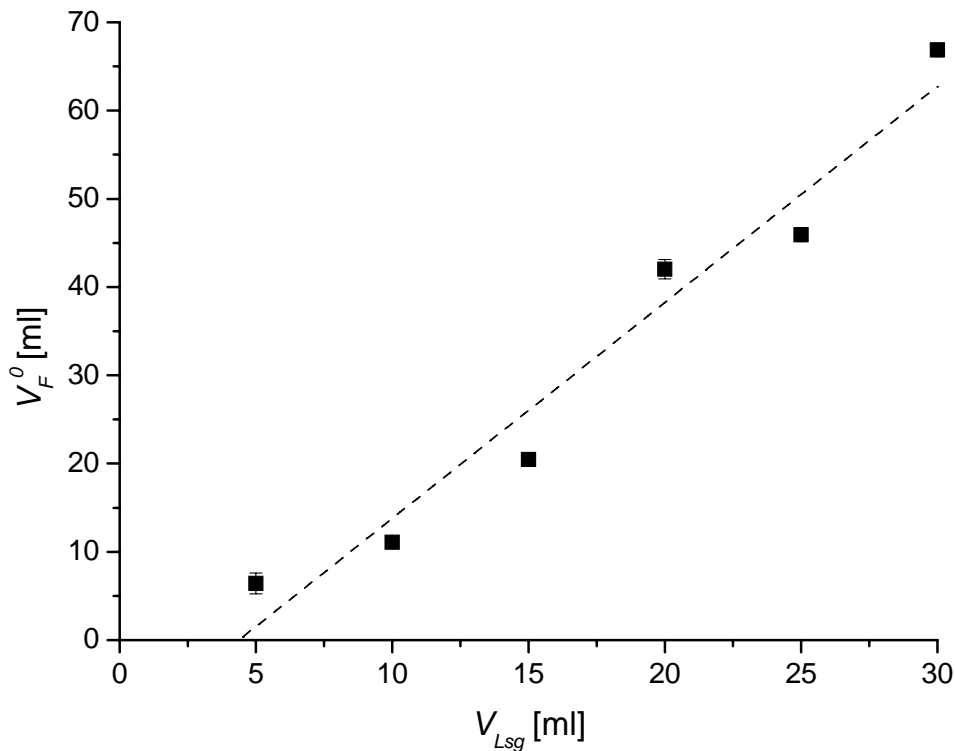


Abb. 4.10: Abhängigkeit des initialen Schaumvolumens vom Lösungsvolumen von 1 mM TX-100

4.2.1 Untersuchungen zur Schaumbildungsfähigkeit

Es lässt sich für SDS ein zum NaCap-Schaumsystem (Kap. 4.1.1) analoger Befund ableiten, d.h. ein anfänglich mit steigender Tensidkonzentration linearer Zuwachs von V_L^0 mit einer Steigung von 7,0 ml/mM geht für Konzentrationen $c(\text{SDS}) > cmc$ in eine konstante Schaumbildungsfähigkeit über ($cmc(\text{SDS}) = 8,2 \text{ mM}^{[160]}$). Rechnerisch wurde die Übergangskonzentration c_{tr} für SDS zu $c_{tr} = (11,2 \pm 0,8) \text{ mM}$ ermittelt. Eine entsprechende Untersuchung auf der Basis des Schaumvolumens V_F gemäß Gl. (3.2) liefert $c_{tr} = (9,67 \pm 0,96) \text{ mM}$.

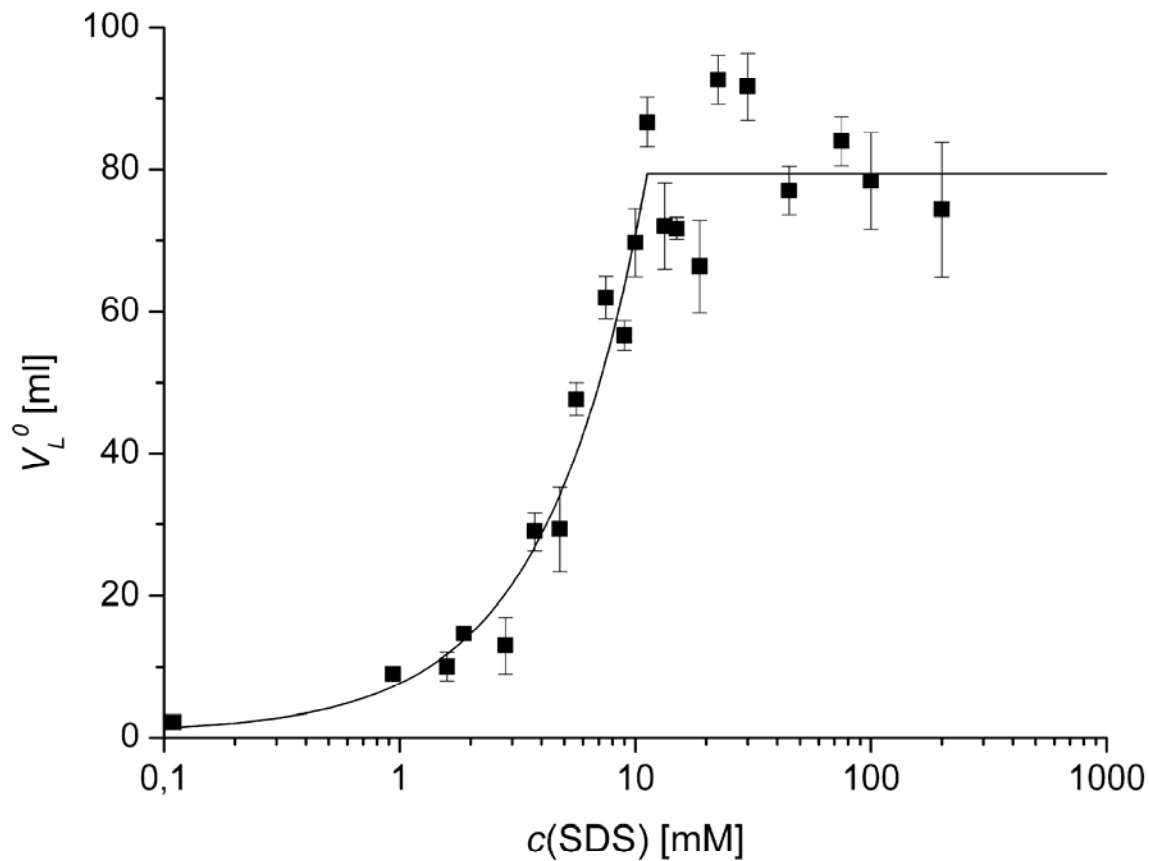


Abb. 4.11: Anfangsluftvolumen V_L^0 als Funktion der SDS-Konzentration der aufgeschäumten Lösung

Interessant ist in diesem Zusammenhang ferner eine Gegenüberstellung der in Abb. 4.11 präsentierten Befunde mit dem unmittelbar nach Beendigung der Schaumerzeugung gemäß Gl. (3.3) berechneten im Schaum befindlichen Flüssigkeitsvolumen V_S^0 sowie der Schaumdichte Φ_{fl}^0 dieser frisch erzeugten Schäume nach Gl. (3.5) (Abb. 4.12).

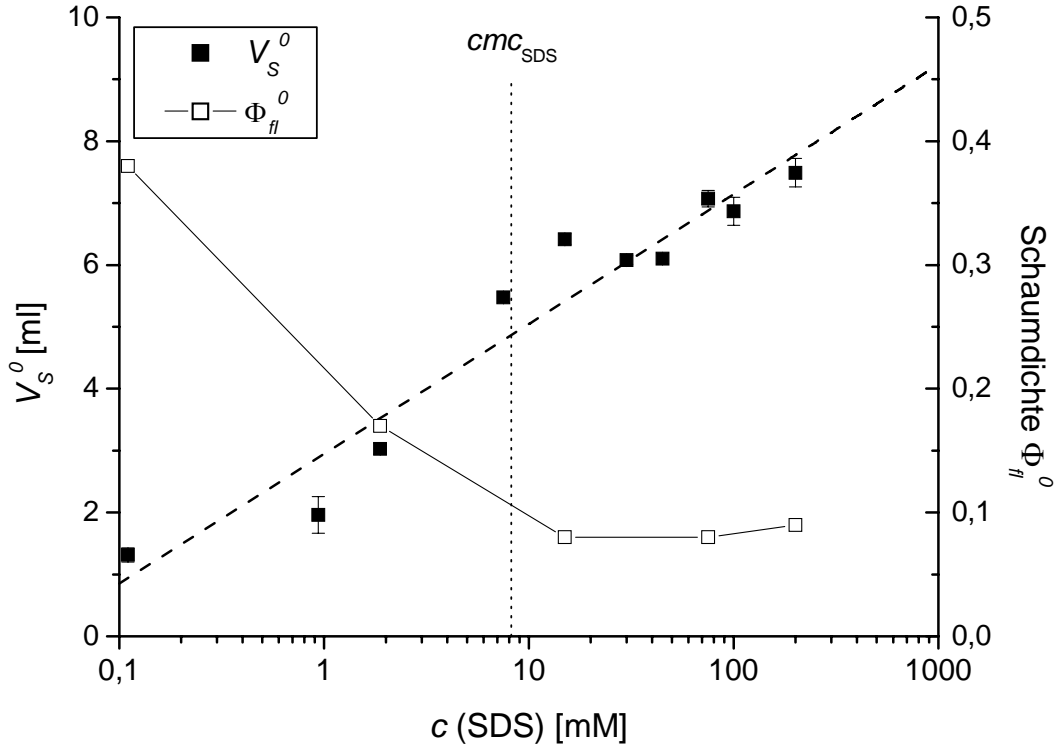


Abb. 4.12: Abhängigkeit des unmittelbar nach Beendigung der Schaumerzeugung gemäß Gl. (3.3) im Schaum befindlichen Flüssigkeitsvolumens V_S^0 bzw. der Schaumdichte Φ_{fl}^0 von der SDS-Konzentration

Im Gegensatz zur Abhängigkeit von V_L^0 von der Tensidkonzentration (Abb. 4.11) kann kein Knickpunkt für V_S^0 bei einer bestimmten Konzentration c_{tr} festgestellt werden. Aus der halblogarithmischen Auftragung von Abb. 4.12 geht vielmehr ein mit $\log_{10}(c \text{ (SDS)})$ linear verlaufender Anstieg von V_S^0 hervor. Die Anfangschaumdichte Φ_{fl}^0 hingegen nimmt bis zur cmc des Tensids deutlich ab, um für $c > cmc$ quasi konstant zu bleiben.

Hierbei gilt es zu berücksichtigen, dass ein frisch hergestellter Schaum schon direkt im Anschluss an die Schaumerzeugung einen Schaumdichtegradienten mit niedrigeren Werten für Φ_{fl}^0 im Bereich der Schaumkrone und höheren Werten am Schaumboden, wo der Übergang zu einer Gasdispersion fließend erfolgen kann, aufweist. Deshalb ist auf der Grundlage der Werte für V_L^0 und V_S^0 lediglich die Angabe mittlerer Schaumdichten möglich.

Detektiert man für TX-100 das unmittelbar nach Beendigung der Schaumgenerierung im Schaum eingeschlossene Luftvolumen V_L^0 als Funktion der TX-100-Konzentration, resultiert der in Abb. 4.13 wiedergegebene Zusammenhang, d.h. das Luftvolumen hängt von der TX-100-Konzentration ab gemäß einer Beziehung der Form

$$V_L^0 \propto c(\text{TX} - 100)^{0,4} \quad (4.7)$$

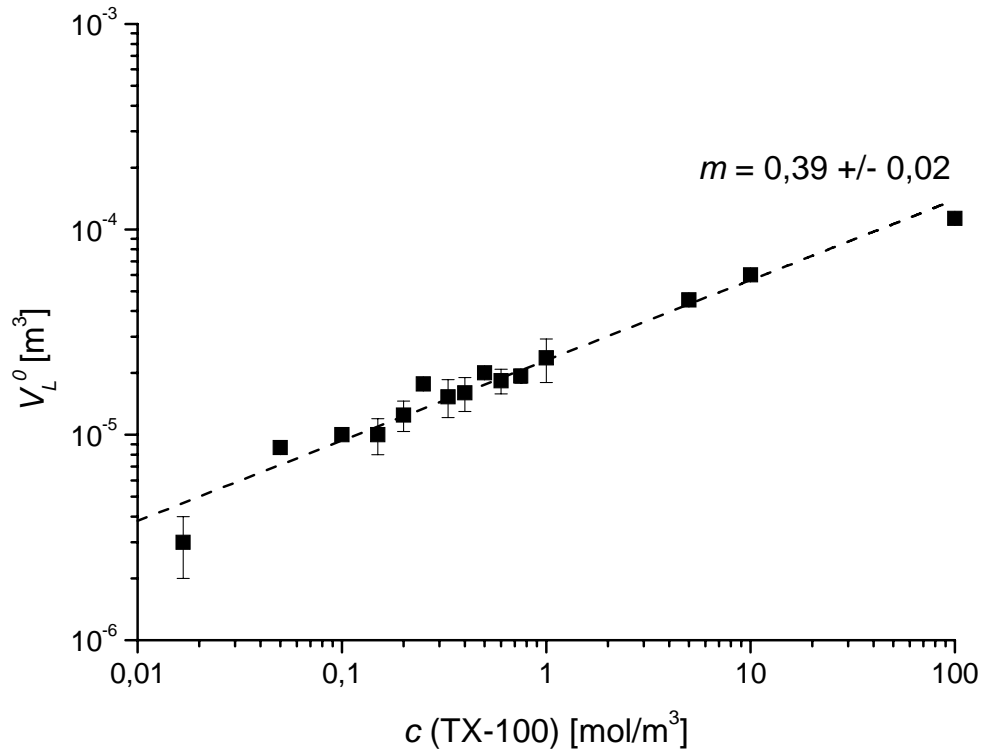


Abb. 4.13: Anfangsschaumvolumen V_L^0 als Funktion der TX-100-Konzentration der aufgeschäumten Lösung

Führt man dieselbe Betrachtungsweise für das erzeugte Schaumvolumen V_F^0 aus, so gelangt man zu einem Exponenten für c (TX-100) in Gl. (4.7) von $0,37 \pm 0,03$. Auffälligerweise zeichnet sich für TX-100 keine Diskontinuität in den $V_L^0(c)$ -Verläufen im Bereich von dessen cmc ab (cmc (TX-100) $\approx 0,26 - 0,31$ mM^[161, 162])

4.2.2 Untersuchungen zur Schaumstabilität

Aus Abb. 4.14 geht exemplarisch das zeitliche Verhalten des eingeschlossenen Luftvolumens V_L und des durch Drainage aus den Schaumlamellen abgeflossenen Lösungsvolumens V_B einer 30 mM SDS-Lösung hervor. Der Zeitpunkt $t = 0$ kennzeichnet hier das Ende des Schüttelvorgangs.

Deutlich ist zu erkennen, dass das in der Schaumsäule enthaltene Luftvolumen in dem dargestellten Zeitbereich mit guter Näherung linear abnimmt. Die Tatsache, dass binnen der ersten ca. zehn Minuten nach Beendigung der Schaumerzeugung jedoch schon eine starke Drainage der interlamellaren Flüssigkeit beobachtbar ist, lässt den Schluss zu, dass im unteren Bereich des Schaumes ein hohes Maß an Transformationen stattfindet: eine Ansammlung kleiner, nicht miteinander wechselwirkender Luftbläschen (sog. Gasdispersion), die durch ausgedehnte Flüssigkeitsbereiche voneinander getrennt sind, steigen infolge des Dichteunterschiedes zwischen Luft und flüssiger Phase auf. Die dichtere Flüssigkeitsphase läuft ab und die nunmehr stärker

miteinander in Interaktion tretenden Luftbläschen koaleszieren unter Ausbildung einer Kugelschaumstruktur.

Die Ausführungen gelten in analoger Weise für das TX-100-Schaumsystem.

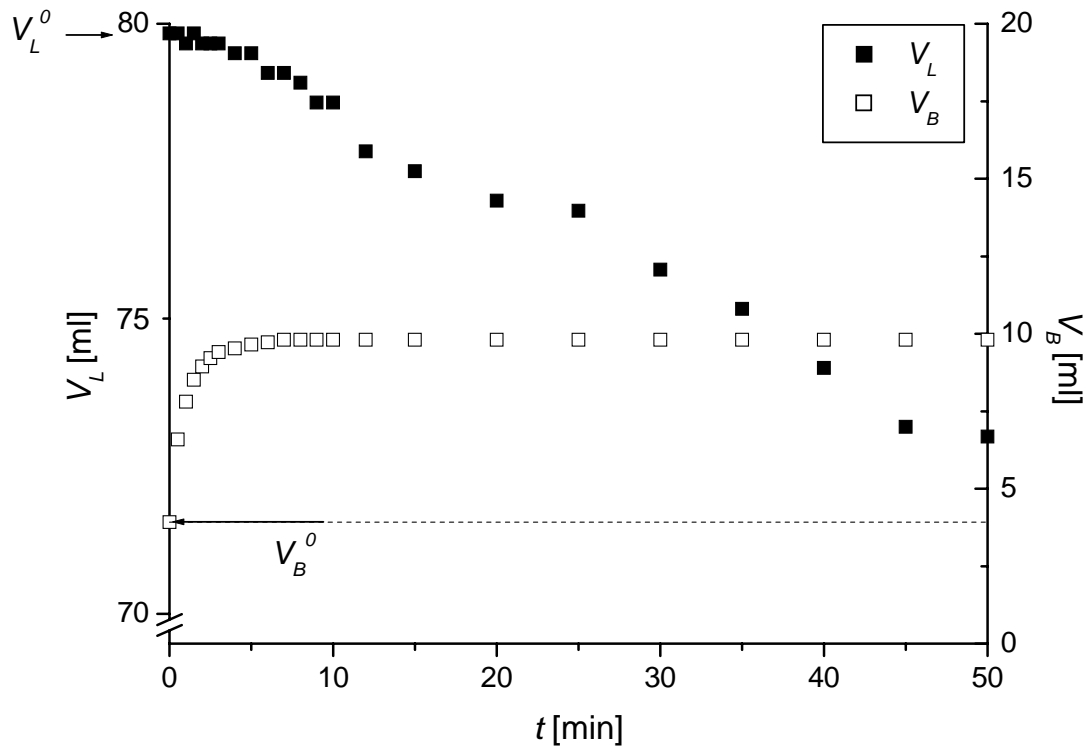


Abb. 4.14: Luftvolumen V_L und ausgelaufenes Flüssigkeitsvolumen V_B des Schaums von 10 ml einer 30 mM SDS-Lösung als Funktion der Zeit

a) Drainage

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Volumenphase vom überständigen Schaum trennt, ist sowohl im SDS- als auch im TX-100-System wesentlich geringer als im NaCap-Schaumsystem. Zudem kann man die ausgelaufene Flüssigkeit erst erkennen, wenn diese bereits einen deutlichen Anteil von etwa 20 % des eingesetzten Lösungsvolumens V_{Lsg} ausmacht. Vorher sind die beiden „Phasen“ ununterscheidbar eingetrübt.

Die Anpassung des Auslaufverhaltens nach den von *Ross*, *Bikerman* und *Monsalve* angegebenen Formeln (Gl. (2.8) – (2.10)) erwies sich für die beiden hier untersuchten persistenten Schäume als nicht optimal. Man erhält zwar bei verschiedenen Auslaufkurven mit verschiedenen Modellen gute Anpassungen, die Bedeutung der ermittelten Parameter ist jedoch physikalisch nicht unmittelbar anzugeben.

Es erwies sich deshalb als sinnvoll, die Anpassung der Auslaufkurven durch eine gestreckte Exponentialfunktion der Form

$$V_B(t) = V_{Lsg} \left(1 - \exp \left(a \cdot (x - x_0)^b \right) \right) \quad (4.8)$$

durchzuführen. Abb. 4.15 zeigt signifikante Auswertungsbeispiele.

Die Auswertung für SDS-Schäume (Abb. 4.16) ergibt, dass die Auslaufrelaxationszeit a^{-1} unterhalb der cmc im untersuchten Konzentrationsbereich ($c(\text{SDS}) > 0,1 \text{ mM}$) proportional zur Tensidkonzentration ist (Steigung für a aus der doppelt logarithmischen Auftragung: $m = -1,06$). Oberhalb der cmc bleibt die Auslaufrelaxationszeit in guter Näherung konstant.

Unterhalb der cmc sind die Auslaufkurven stärker verzerrt ($b \approx 0,2$) als oberhalb der cmc , wo die Kurven mit $b \approx 0,5$ bereits näher an der Form eines monoexponentiellen Zerfalls liegen.

Die TX-100-Schäume zeigen oberhalb der cmc ein nahezu monoexponentielles Auslaufverhalten. Die Auswertung gemäß Gl. (4.8) ergibt für den Exponenten einen Wert von $b \approx 0,6$. Oberhalb der cmc erhält man für TX-100 und SDS nahezu die gleichen Werte ($b \approx 0,6$). Die Auslaufrelaxationszeit a^{-1} liegt im Bereich der cmc (TX-100) nahe am entsprechenden Wert des SDS-Systems. Bei höheren Konzentrationen werden die TX-100-Schäume aber weiter bis zu ca. $c(\text{TX-100}) \approx 7 \text{ mM}$ stabilisiert, um dann eine konzentrationsunabhängige Auslaufrelaxationszeit anzunehmen.

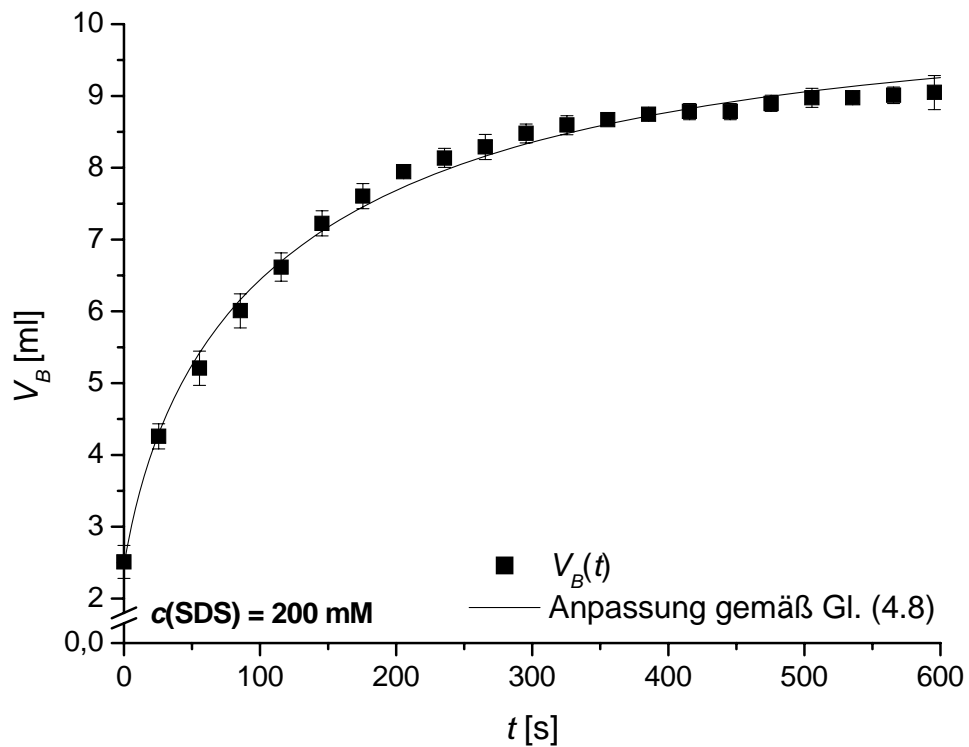
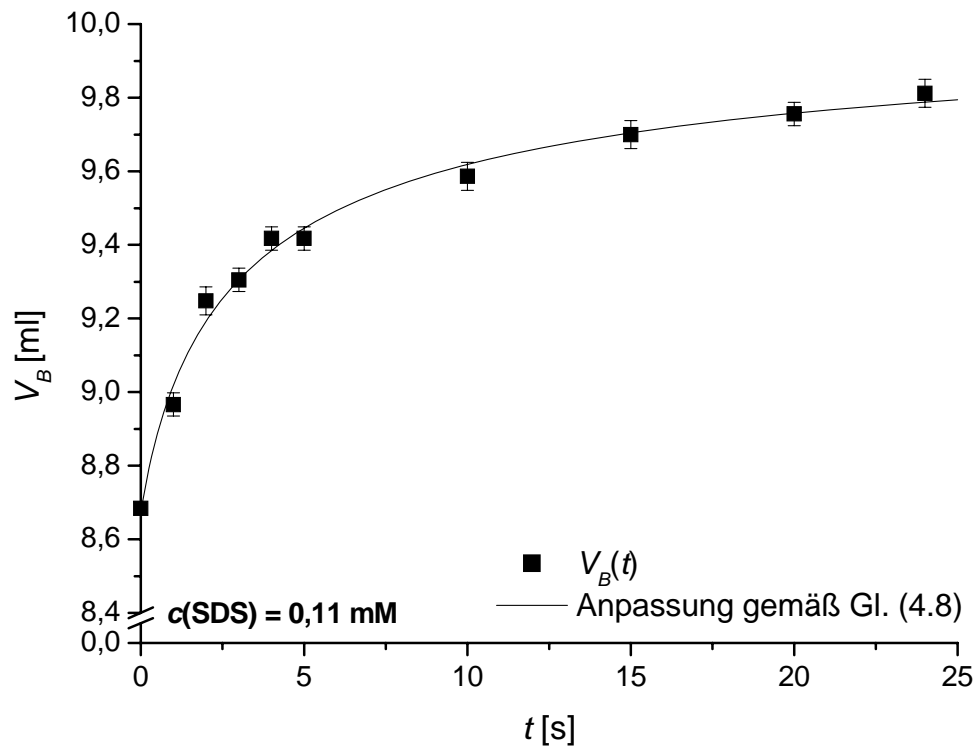


Abb. 4.15: Auslaufvolumen (V_B) von 10 ml einer 0,11 mM (oben) bzw. 200 mM (unten) SDS-Lösung als Funktion der Zeit und mathematische Anpassung gemäß Gl. (4.8)

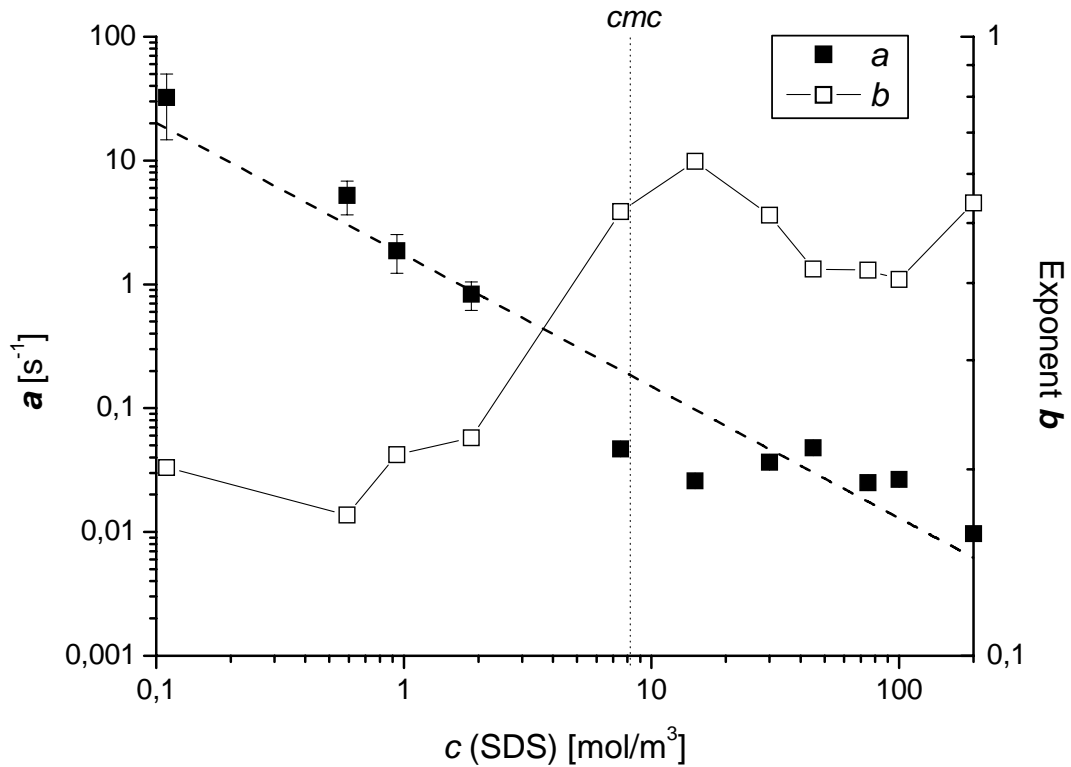


Abb. 4.16: Zusammenhang zwischen den Parametern a sowie b für die untersuchten Anpassungen des Auslaufverhaltens von **SDS**-Lösungen variierender Konzentration gemäß Gl. (4.8)

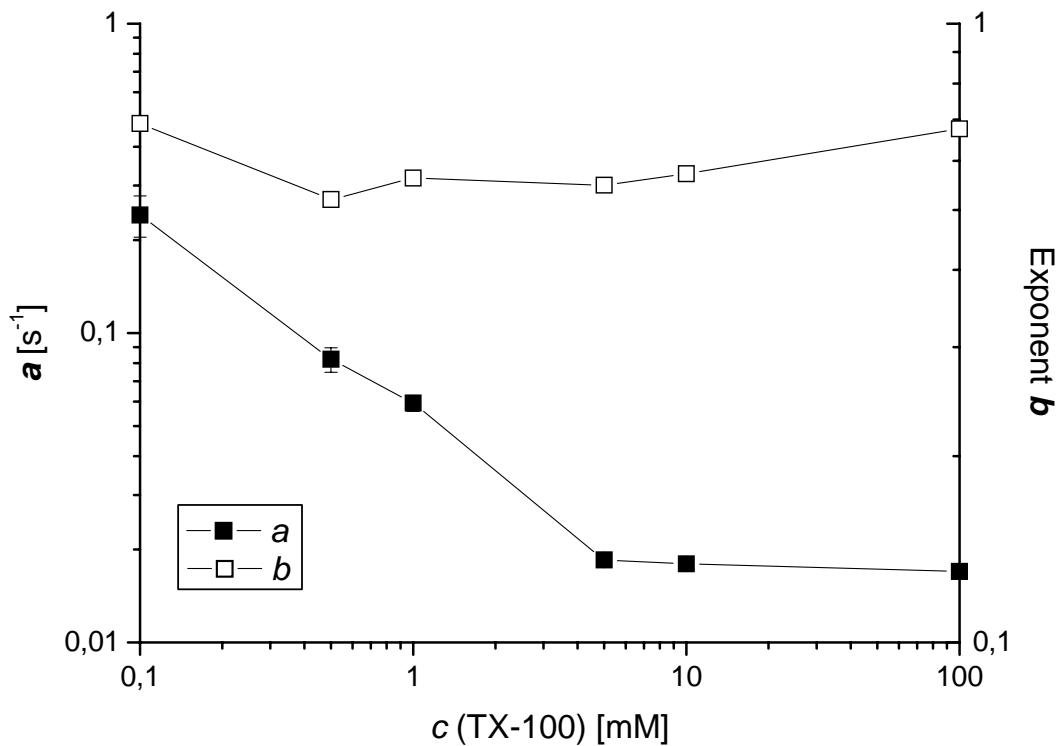


Abb. 4.17: Zusammenhang zwischen den Parametern a sowie b für die untersuchten Anpassungen des Auslaufverhaltens von **TX-100**-Lösungen variierender Konzentration gemäß Gl. (4.8)

b) Schaumzerfall

Eine systematische Untersuchung der Schaumhalbwertszeiten $t_{1/2}$ wurde für die SDS- und TX-100-Schäume nicht durchgeführt, da z.B. bereits ab SDS-Konzentrationen von ca. 3 – 4 mM die Werte für $t_{1/2}$ 60 min überschreiten. Der aus der ausgeprägten Persistenz höher konzentrierter Schäume resultierende wachsende Einfluss von Störeffekten (z.B. Temperaturschwankungen, Vibrationen) auf das empfindliche Schaumsystem mindert die Präzision mit der solche Messungen durchgeführt werden können.

Aus Abb. 4.18 und Abb. 4.19 geht das Resultat von Langzeitversuchen mit 100 mM SDS und 0,60 mM TX-100 hervor. Dargestellt sind jeweils die $V_L(t)$ -Kurven dreier Schaumproben. Deutlich erkennbar sind die in unregelmäßiger Weise erfolgenden Zerfälle großer Schaumanteile in nahezu allen Proben. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass sich im Zuge andauernder, auch im Schauminneren stattfindender Koaleszenzereignisse dort große Schaumblasen ausbilden. Mit der Zeit gelangen diese ausgedehnten Schaumblasen infolge des fortwährenden Schaumkollapses an den oberen Schaumrand in die Nähe der Schaumkrone. Beim Riss der letzten, diese großen Schaumblasen von der Umgebungsluft trennenden Schaumfilme erfolgt schließlich eine abrupte Abnahme von Luft- bzw. Schaumvolumen V_L bzw. V_F .

Deutlich sind solche Stufenereignisse z.B. bei $t = \text{ca. } 500, 1300 \text{ und } 1400 \text{ min}$ (Abb. 4.18) bzw. bei $t = \text{ca. } 4 \text{ und } 16 \text{ min}$ (Abb. 4.19) zu erkennen.

Mithin erscheint eine Bestimmung der Schaumhalbwertszeit auf der Basis des gefundenen Verhaltens nicht sinnvoll.

Aus Abb. 4.20 geht anhand von mit einer CCD-Kamera aufgezeichneten Videobildern der Schaumkrone eines TX-100-Schaums das geschilderte Verhalten anschaulich hervor. Man kann mittels der Bildsequenz auch den Vorgang der Ostwald-Reifung deutlich nachvollziehen.

Die Videobilder dokumentieren ferner ein für TX-100-Schäume häufig anzutreffendes Phänomen: selbst frisch gebildete Schäume zeigen im Bereich der Schaumkrone von Beginn an eine sehr polydisperse Blasengrößenverteilung mit Unterschieden in den Blasendurchmessern von mehreren Größenordnungen.

Eine Erfassung und Bewertung des Schaumzerfalls analog zu dem Procedere von Kap. 4.1.2 ist aufgrund der vorausgegangenen Ausführungen für SDS und TX-100 nicht zweckmäßig.

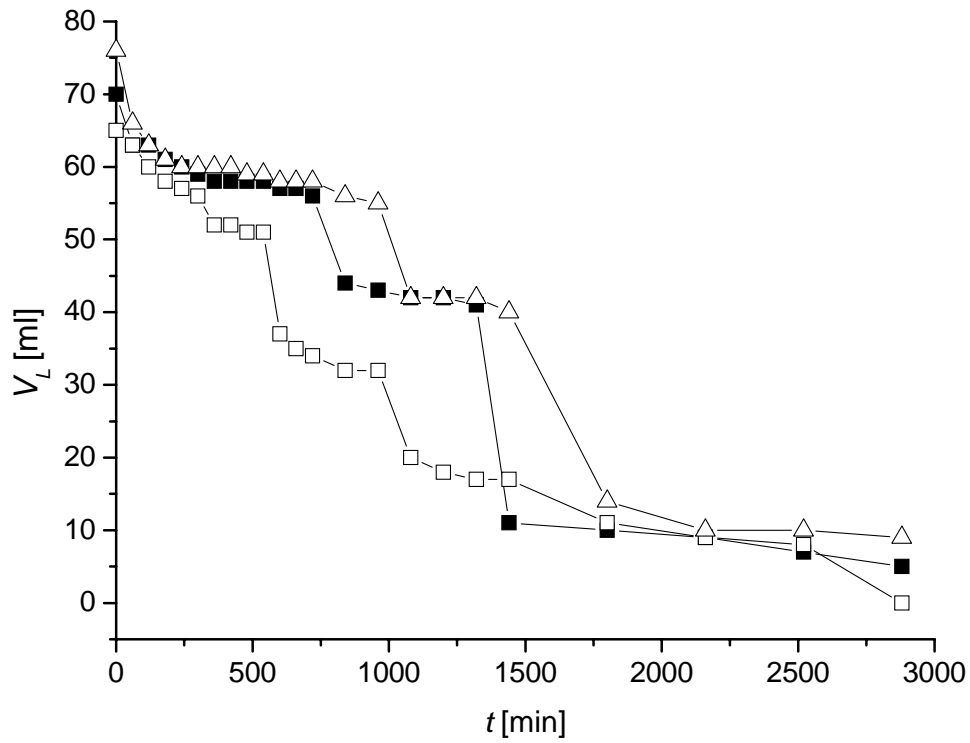


Abb. 4.18: Schaumluftvolumen als Funktion der Zeit dreier Proben von 10 ml einer 100 mM SDS-Lösung

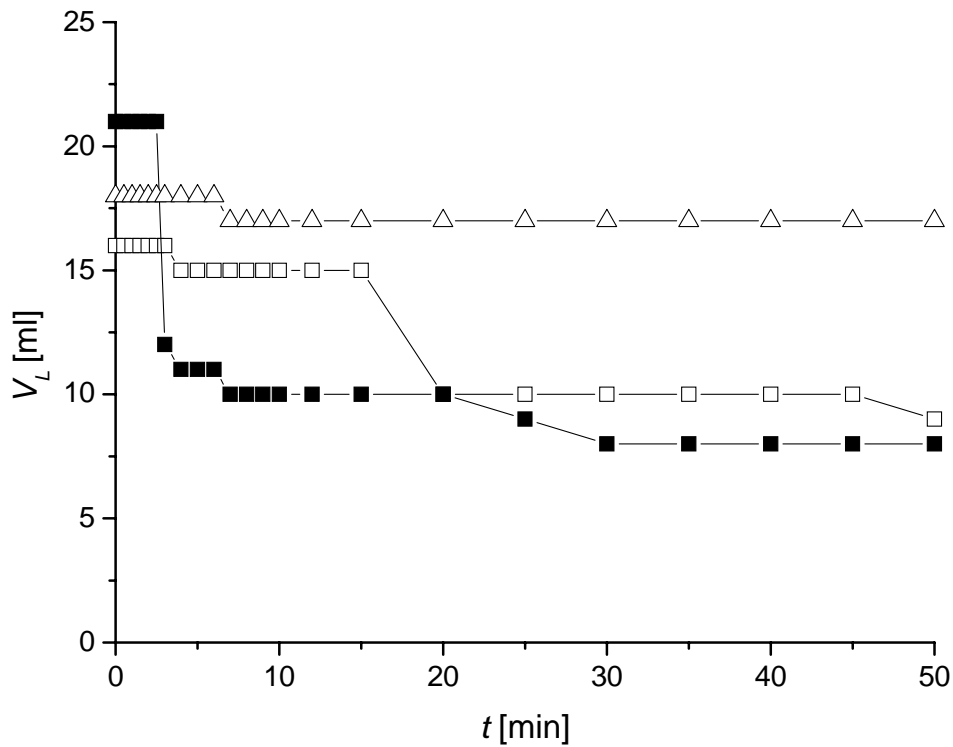


Abb. 4.19: Zeitlicher Verlauf von V_L dreier Proben von Schäumen aus 0,60 mM TX-100-Lösung

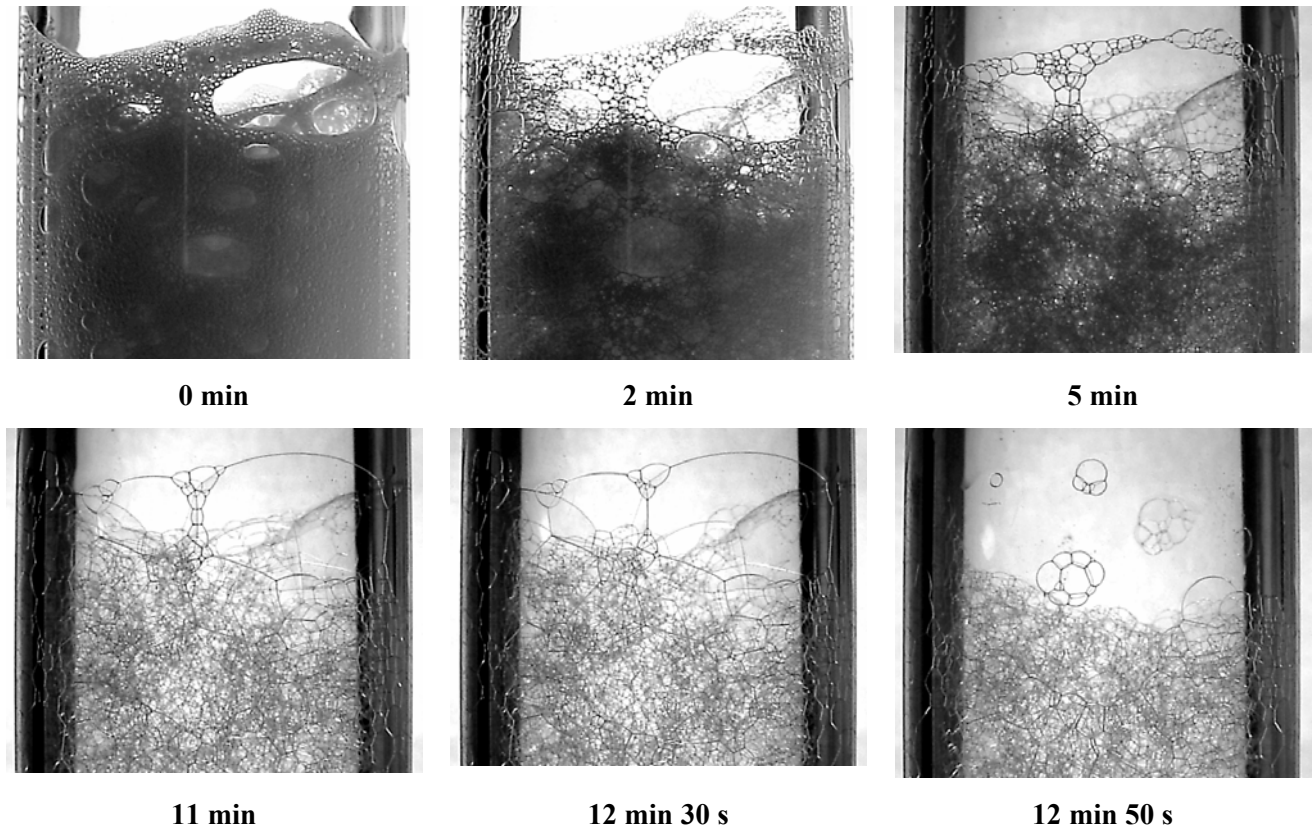


Abb. 4.20: Zeitliche Entwicklung der Schaumkrone eines Schaums aus 20 ml 5 mM TX-100-Lösung

Als Maß für die Stabilität der erzeugten SDS-Schäume wurde die relative initiale Schaumzerfallsgeschwindigkeit $v_z^{0,rel}$ herangezogen. Zu diesem Zweck wurde eine lineare Abnahme des eingeschlossenen Luftvolumens V_L mit der Zeit während der ersten vier Minuten nach Beendigung der Schaumherstellung angenommen. In Abb. 4.21 ist der gemäß Gl. (4.1) und (4.2) gewonnene Zusammenhang zwischen $v_z^{0,rel}$ und der Konzentration der SDS-Lösungen, aus denen die Schäume erzeugt wurden, dargestellt.

Da für Konzentrationen c (SDS) $< \text{ca. } 0,6 \text{ mM}$ die Luftvolumina, die in den Schaum eingetragen werden können, bereits so klein sind, dass von einem persistenten Restschaumvolumen ausgegangen werden darf, wurden Werte unterhalb dieser Konzentration nicht berücksichtigt.

Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass oberhalb einer gewissen SDS-Konzentration c_{tr} der Wert für $v_z^{0,rel}$ auf niedrigem Niveau quasi unverändert bleibt, unterhalb von c_{tr} hingegen mit zunehmender Verdünnung stark ansteigt. Geht man von einem linearen Zusammenhang zwischen $v_z^{0,rel}$ und c_{tr} für $c < c_{tr}$ aus, ergibt sich $c_{tr} = 5,8 \text{ mM}$. Dieser Wert liegt nahe der *cmc* von SDS.

Die Beschreibung der Zerfallsgeschwindigkeit mit beispielsweise einem exponentiellen Ansatz^[163] könnte zwar ein zuverlässigeres Kriterium für die Bewertung der Schaumstabilität darstellen, setzte

jedoch im Sinne einer zuverlässigen Aussage lange Messdauern, insbesondere für SDS-Lösungen mit Konzentrationen $c(\text{SDS}) > \text{ca. } 3 - 4 \text{ mM}$ voraus. Für derart persistente Schäume scheint jedoch die Anwendung eines einzigen, die gesamte Lebensdauer des Schaums überspannenden Konzepts nicht sinnvoll (Abb. 4.18).

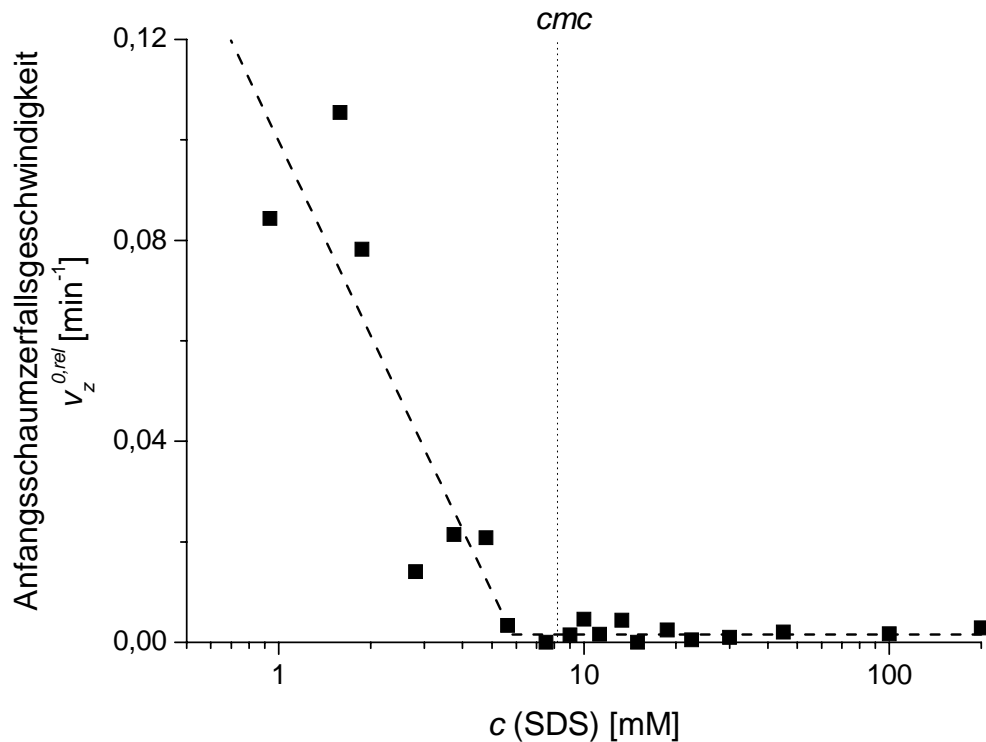


Abb. 4.21: Initiale relative Schaumzerfallsgeschwindigkeit $v_z^{0,rel}$ von Schäumen aus SDS-Lösungen variierender Konzentration

Die Bewertung einer als linear angenommenen initialen Schaumzerfallsgeschwindigkeit $v_z^{0,rel}$ entsprechend dem Vorgehen für SDS gemäß Gl. (4.1) und (4.2) erwies sich als für das TX-100-Schaumsystem ungeeignet. Schäume aus Lösungen mit $c(\text{TX-100}) < \text{ca. } 0,02 \text{ mM}$ zeigen ein so schlechtes Schaumvermögen, dass das geringe produzierbare Schaumvolumen sehr schnell abnimmt, um daraufhin einen langzeitstabilen Restschaum mit einem Volumen von $V_F = \text{ca. } 2 \text{ ml}$ auszubilden. Für Konzentrationen $c(\text{TX-100}) > \text{ca. } 0,05 \text{ mM}$ hingegen erhält man persistente Schäume mit mittleren Schaumhalbwertszeiten von $t_{1/2} > 1 \text{ h}$.

4.3 Zusammenfassung

In Zylinder-Probengefäßen wurde durch Aufschütteln von 10 oder 20 ml verschiedener Tensidlösungen Schaum erzeugt. Das Auslaufverhalten sowie der Zerfall der Schäume wurden als Referenzsysteme für die Wirkung von Entschäumern untersucht.

Natriumcaprylat (NaCap) wurde exemplarisch für ein wenig stabiles Schaumsystem verwendet. Das Anfangsluftvolumen steigt dort mit zunehmender NaCap-Konzentration linear an, um oberhalb der *cmc* konstant zu bleiben. Das überschüssige interlamellare Flüssigkeitsvolumen verlässt den Schaum mit nahezu konstanter Anfangsauslaufgeschwindigkeit. Unterhalb der *cmc* ist diese Geschwindigkeit quasi konstant, während sie oberhalb der *cmc* exponentiell mit der NaCap-Konzentration abnimmt. Die Auslaufhalbwertszeit nimmt aber über den gesamten Konzentrationsbereich exponentiell zu.

Unterhalb der *cmc* fällt das Schaum- bzw. Luftvolumen linear mit der Zeit, während oberhalb der *cmc* ein sigmoider Zerfallsverlauf zu beobachten ist. Die Halbwertszeit des Schaumzerfalls zeigt um die *cmc* ein ungewöhnliches Verhalten. Zur Charakterisierung des Schaumzerfalls erwiesen sich die maximale Schaumzerstörungsgeschwindigkeit sowie deren Zeitpunkt als sinnvoll.

Die Schäume aus SDS und TX-100 sind sehr lange stabil. Das Anfangsluftvolumen von SDS-Schäumen verhält sich in analoger Weise zum NaCap-System. Für TX-100 skaliert das Anfangsluftvolumen mit $c \text{ (TX-100)}^m$. Der Exponent m beträgt $0,39 \pm 0,02$.

Das Auslaufverhalten lässt sich für SDS und TX-100 mit einer gestreckten Exponentialfunktion beschreiben. Der Verlauf der Schaumzerfallsgeschwindigkeit wurde untersucht und charakterisiert.

5 Charakterisierung des Schaumverhaltens von Tensidlösungen in Gegenwart von Silikonölen bzw. Silikonöl-Compounds

Die schaumunterdrückende Wirkung von Silikonölen bzw. von Kombinationen aus Silikonölen mit darin implementierten Füllstoffen (z.B. Kieselsäuren), sog. *Compounds*, auf die als persistent einzustufenden Schaumsysteme aus SDS- bzw. TX-100-Lösungen soll in diesem Abschnitt hinsichtlich einer Quantifizierung der Antischaumwirkung näher beleuchtet werden.

Dabei kommen zwei verschiedene experimentelle Untersuchungsverfahren zur Anwendung: ein Schütteltest (*Bartsch*-Methode; Kap. 5.1) sowie ein Versuchsaufbau unter Einleitung von Stickstoff in eine Tensidlösung (Sprudelmethode; Kap. 5.2). Ziel ist es, die Effizienz verschiedenartiger Entschäumer-Compounds zu bewerten.

5.1 *Bartsch-Methode*

In Anlehnung an die in Kap. 4 präsentierte Charakterisierung des Schaumverhaltens reiner SDS- bzw. TX-100-Lösungen wurden die Effekte von Silikonölen bzw. deren Compounds mittels der *Bartsch*-Methode zur Schaumerzeugung bewertet. Zu diesem Zweck wurden Tensidkonzentrationen c (Tensid) zugrunde gelegt, für die gilt: c (Tensid) $\approx 3 - 4 \cdot cmc$ (Tensid). Das bedeutet im einzelnen c (SDS) = 30 mM sowie c (TX-100) = 1 mM (entspr. jeweils ca. 3 – 4-facher cmc). Dadurch soll eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den beiden Tensidtypen ebenso wie eine Verminderung des Einflusses möglicher Verunreinigungen der als schaumunterdrückende Agenzien dienenden technischen Produkte erzielt werden.

Eine essentielle, zu klärende Fragestellung bzgl. der durchgeführten Experimente betraf die Dosierungsmethode der Öle in den schäumenden Medien. Da es zu den inhärenten Eigenschaften von Silikonölen zählt, bereits bei sehr geringen Konzentrationen (bereits ab 10^{-5} Gew.-%^[27]) entschäumend wirksam zu sein, zielte eine vorausgehende Überlegung darauf ab, die Öle in einem geeigneten organischen Solvens zu lösen und als Solvens/ Öl-Gemisch auf das schaubildende System anzuwenden. Aufgrund der weiten praktischen Bedeutung von 2-Butanon (MEK) in dieser Funktion^[140] wurde zunächst geprüft, inwiefern der Zusatz von 1,0 bzw. 2,5 Gew.-% reinem MEK die schaubildenden Eigenschaften von Tensidlösungen oder die Schaumstabilität von Tensidschäumen beeinflusst. Beispielhaft wurde hierzu der jeweilige Gewichtsanteil MEK in 10 ml SDS gelöst und das Schaumverhalten gemäß der *Bartsch*-Methode evaluiert (Abb. 5.1).

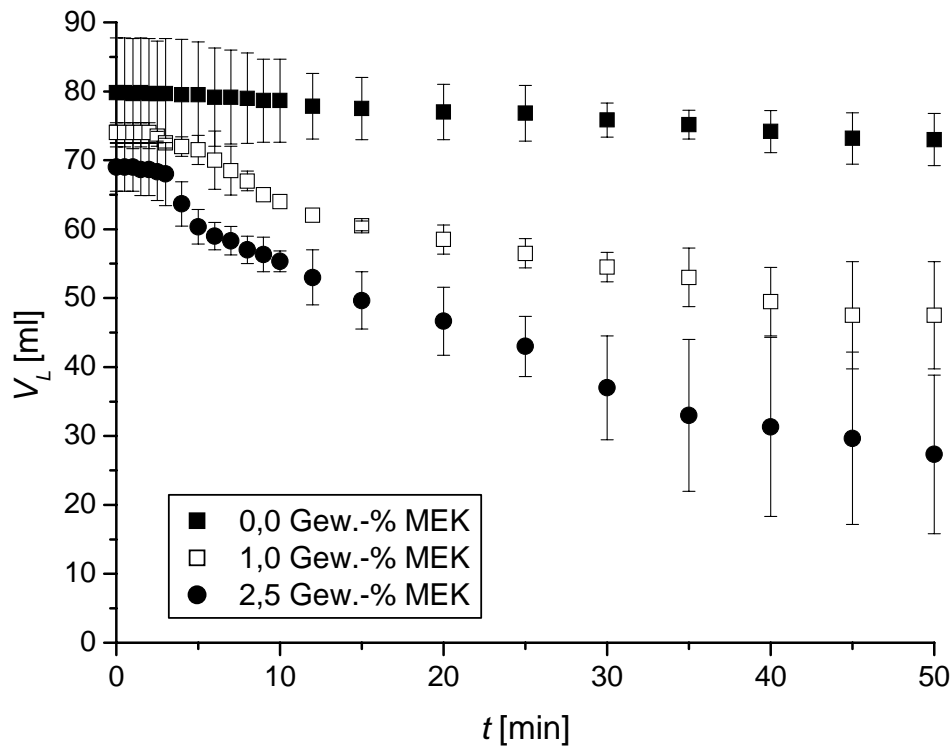


Abb. 5.1: Einfluss variierender Anteile (0,0/ 1,0/ 2,5 Gew.-%) MEK auf $V_L(t)$ des Schaums von 10 ml 30 mM SDS-Lösung

Dabei muss festgestellt werden, dass zwar der Wert für V_L^0 lediglich in geringem, vernachlässigbarem Maße durch die Gegenwart von MEK herabgesetzt wird, jedoch im weiteren zeitlichen Verlauf ein starker, die Schaumcharakteristik der reinen Tensidlösung beeinflussender Effekt durch MEK bewirkt wird. Somit hat also bereits MEK selbst eine die Langzeitstabilität von Schäumen vermindernde Wirkung.

Aus diesem Grund wurde auf die Lösung von Silikonölen in MEK zur präziseren Dosierung verzichtet. Insbesondere sehr niedrige Gewichtsanteile von Silikonölen in den schäumenden Medien wurden deshalb durch Verdünnung von Tensid/ Öl-Dispersionen mit der entsprechenden Tensidlösung bewerkstelligt.

Die Dispergierung der in den schäumenden Medien unlöslichen Öle wurde vor Durchführung der Messung durch die Homogenisierung von Tensidlösung und Öl-Komponente mittels eines Stator-Rotor-Homogenisators (*IKA Ultra-Turrax T25* mit *S 25 N - 18 G Dispergierwerkzeug*) bei 8000 Upm über ca. 5 s erzielt.

5.1.1 Einfluss reiner Silikonöle

Der Einfluss reiner Silikonöle ohne jedweden Füllstoffzusatz soll in diesem Abschnitt untersucht werden.

Zu diesem Zweck erfolgte eine Gegenüberstellung dreier verschiedener Silikonöle mit einer Dosierung von jeweils 0,1 Gew.-% im schäumenden Medium: PDMS-Öle (AK5, AK350) und PPMS-Öl (APF130) (Abb. 5.2 für SDS-Schaum sowie Abb. 5.3 für TX-100-Schaum). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Messfehlergrenzen verzichtet.

a) Schaumunterdrückung

Vergleicht man den Effekt der strukturell verwandten und sich lediglich in ihrer Viskosität voneinander unterscheidenden Silikonöle AK5 und AK350 miteinander, tritt für beide Tensidsysteme kein signifikanter Unterschied in der Herabsetzung des Wertes für V_L^0 gegenüber den reinen Tensidschäumen zutage.

Deutliche Unterschiede treten hingegen zwischen den PDMS-Ölen bei Betrachtung der weiteren Schaumrevolution auf. AK350 offenbart einen im Vergleich zu AK5 wesentlich schnelleren Abbau des Schaumvolumens. Nach ca. 10 min im SDS-System bzw. ca. 150 s im TX-100-System ist die Schaumzerstörung weitestgehend beendet und im weiteren zeitlichen Verlauf ist die Ausbildung eines langsam zerfallenden Restschaumvolumens zu beobachten. Beim niedrigviskosen PDMS-Öl AK5 findet man durch das Platzen sehr großer Schaumblasen im Bereich der Schaumoberfläche im TX-100-Schaum häufig einen Sprung im $V_L(t)$ -Verlauf (Abb. 5.3). Würde man sehr viele Messungen überlagern, fände man aber ein ähnliches Verhalten wie für die anderen Öle.

Mit dem PPMS-Öl APF130 liegen die Werte für V_L^0 jeweils im selben Bereich wie für die vorgenannten PDMS-Systeme. Der folgende Schaumzerfall ist im SDS-Schaum von einer leicht sigmoiden Struktur, im TX-100-Schaum von einer intermediären Plateauphase geprägt, wobei aber auch hier die zeitliche Entwicklung stets in die Ausbildung eines länger stabilen Restschaumvolumens mündet.

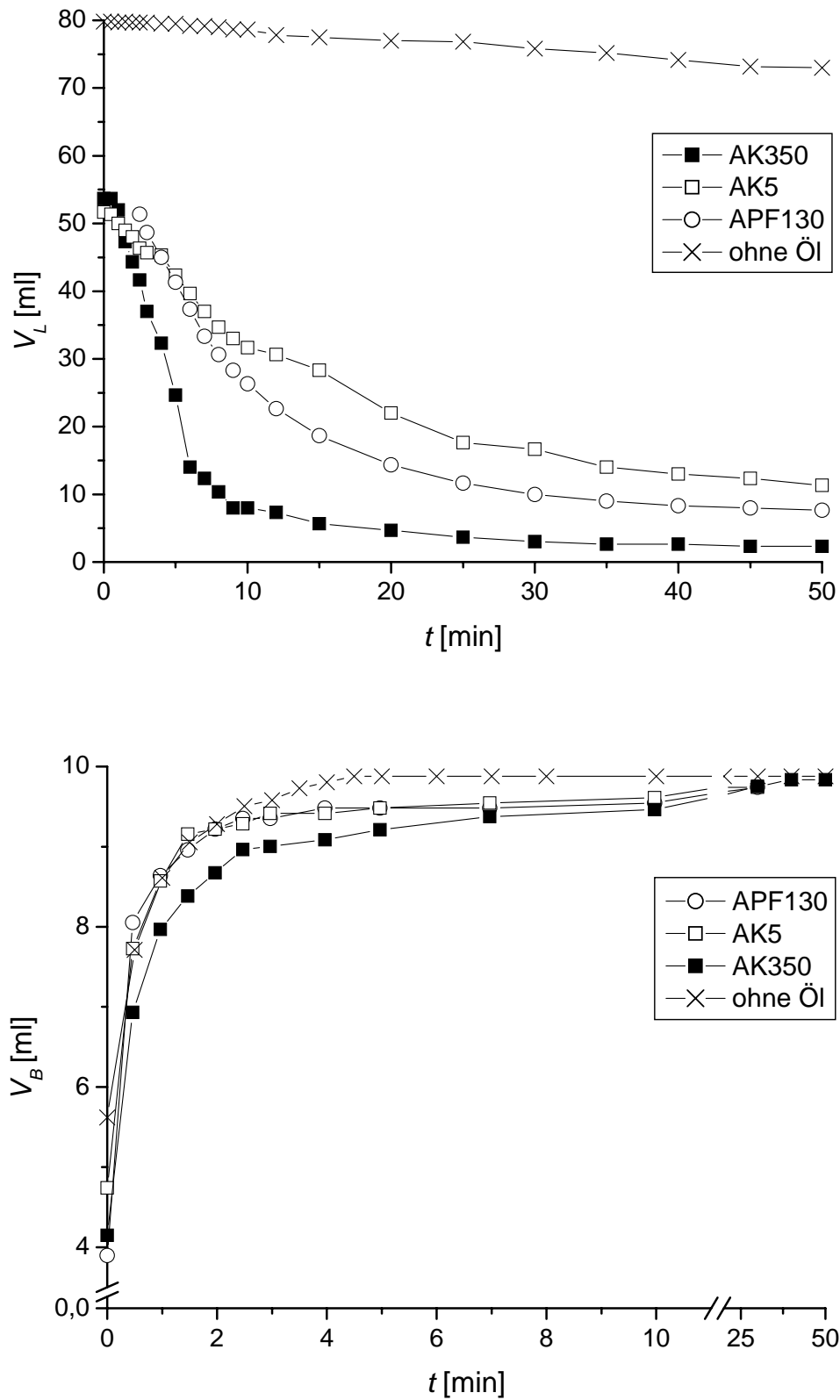


Abb. 5.2: Schaumluftvolumen V_L (oben) und ausgelaufenes Flüssigkeitsvolumen V_B (unten) als Funktion der Zeit im System 10 ml 30 mM SDS + AK5, AK350 bzw. APF130 (stets 0,1 Gew.-%)

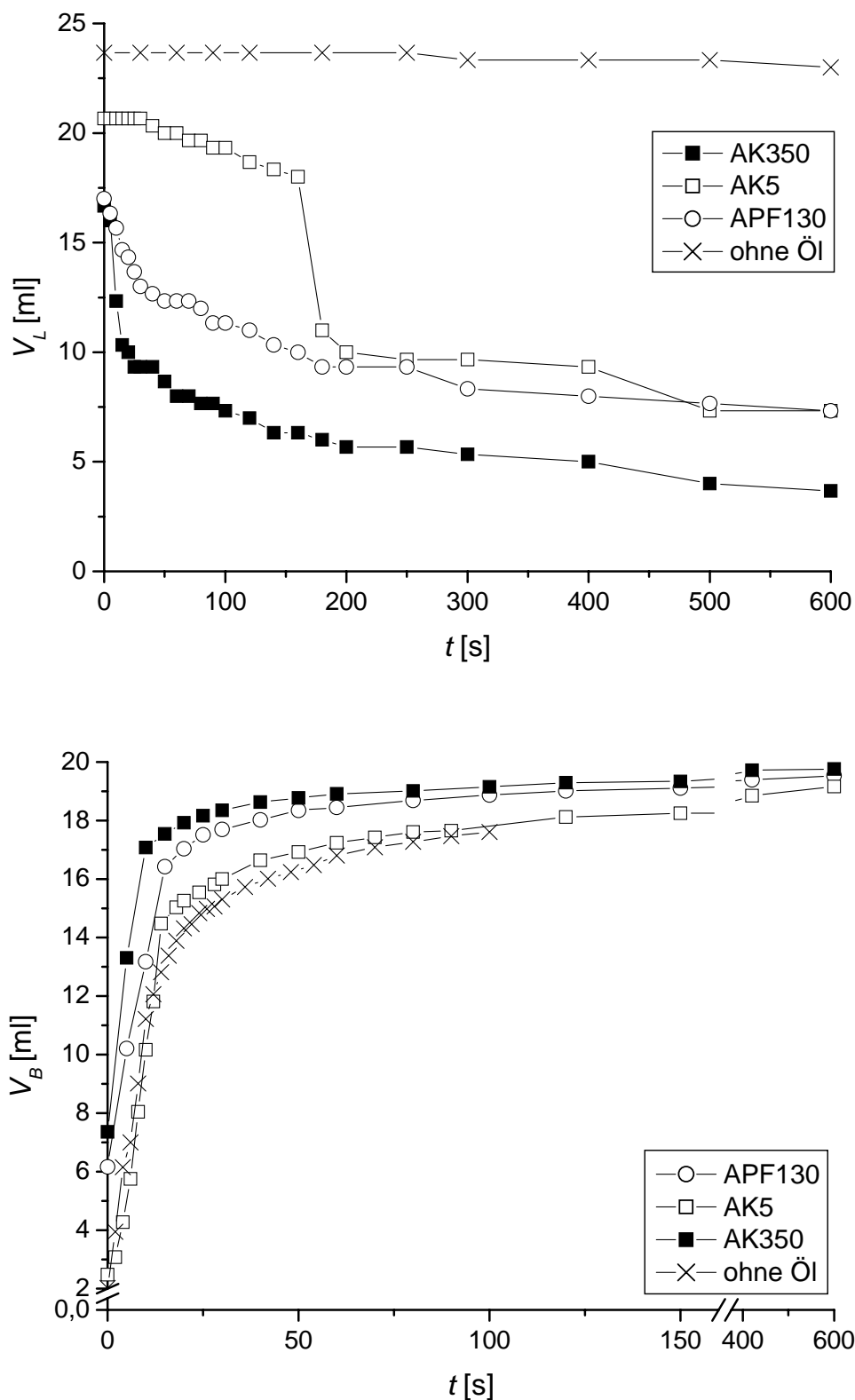


Abb. 5.3: Schaumluftvolumen V_L (oben) und ausgelaufenes Flüssigkeitsvolumen V_B (unten) als Funktion der Zeit im System 20 ml 1 mM TX-100 + AK5, AK350 bzw. APF130 (stets 0,1 Gew.-%)

b) Drainage

Während die Schaumlebensdauer durch Zusatz von Ölen enorm verringert wird, bleibt das Auslaufverhalten nur wenig beeinflusst (Abb. 5.2 und Abb. 5.3). Dies bedeutet, dass zur Beschreibung der Drainage der gleiche Ansatz sinnvoll ist wie in den Tensidsystemen ohne Ölzusatz (Kap. 4.2.2 a). Tab. 5.1 und Tab. 5.2 zeigen, dass das Auslaufverhalten durch den Zusatz von Ölen nur geringfügig beschleunigt wird. Zudem verstärkt die Ölzugabe zumeist die Verzerrung der gestreckten Exponentialfunktion (Gl. (4.8)).

Öl	$a \text{ [s}^{-1}\text{]}$	b
AK5	0,17	0,29
AK350	0,07	0,30
APF130	0,38	0,23
ohne Öl	0,04	0,51

Tab. 5.1: Auflistung der Parameter a sowie b für die untersuchten Anpassungen des Auslaufverhaltens von 10 ml 30 mM SDS mit 0,1 Gew.-% diverser Silikonöle gemäß Gl. (4.8)

Öl	$a \text{ [s}^{-1}\text{]}$	b
AK5	0,06	0,71
AK350	0,40	0,35
APF130	0,12	0,53
ohne Öl	0,06	0,56

Tab. 5.2: Auflistung der Parameter a sowie b für die untersuchten Anpassungen des Auslaufverhaltens von 20 ml 1 mM TX-100 mit 0,1 Gew.-% diverser Silikonöle gemäß Gl. (4.8)

c) Variation des Ölgehalts

Für das SDS-Schaumsystem wurde eine Untersuchung des Schaumverhaltens bei Gegenwart verschiedener Gehalte des PDMS-Öls AK350 angestellt.

Variiert man den Anteil an AK350 in der Dispersion Tensidlösung/ Öl zwischen 0,001 und 0,2 Gew.-% und detektiert die zugehörigen Werte für V_L^0 , erhält man die in Abb. 5.4 dargestellte Abhängigkeit. Dabei zeigt sich, dass das Öl im sinnvollen Konzentrationsbereich von $c < 0,1$ Gew.-% nahezu keine signifikanten Effekte in Bezug auf den Anfangsschaum nimmt.

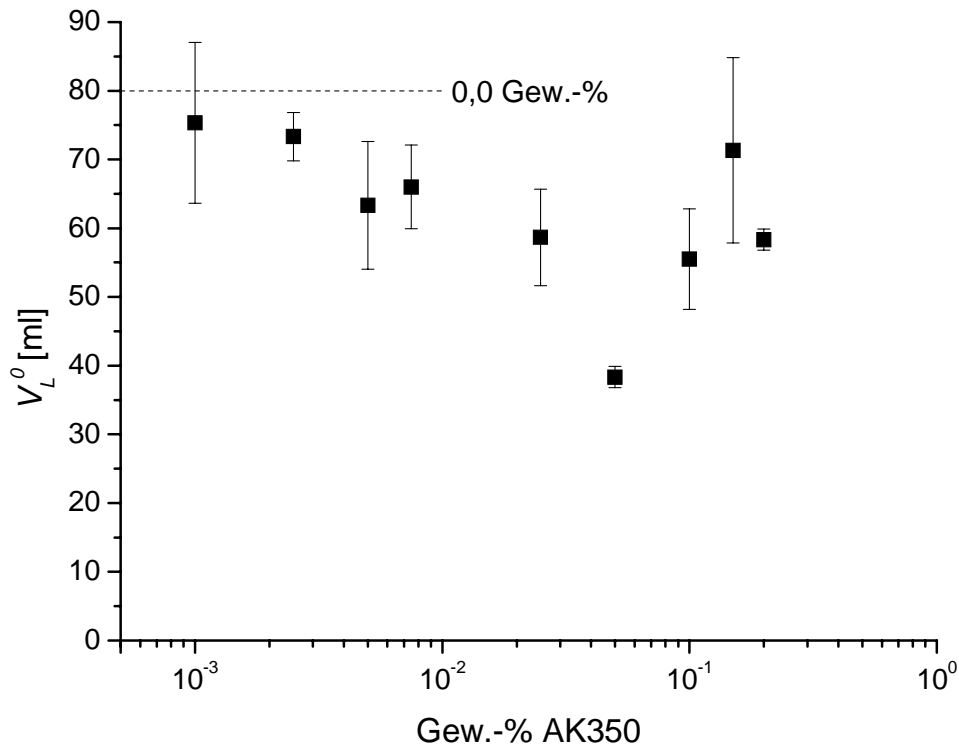


Abb. 5.4: Abhängigkeit von V_L^0 vom Anteil AK350 in 10 ml 30 mM SDS

Eine Bewertung von v_z^0 gemäß Gl. (4.1) auf der Basis eines als linear angenommenen Schaumzerfalls während der ersten zwei Minuten nach Beendigung der Schaumherstellung wird in Abb. 5.5 vorgenommen. Hier kann ein enormer Einfluss des Ölgehalts auf den Schaumzerfall festgestellt werden.

Das initiale Schaumzerfallsverhalten kann im untersuchten Bereich des AK350-Gehalts in zwei Teilgebiete untergliedert werden, wenn man, wie in Abb. 5.5 demonstriert, zunächst einen konstanten Wert für v_z^0 postuliert, bis sich dann oberhalb eines Grenzwertes c_{tr} eine langsame logarithmische Zunahme der Anfangszerfallsgeschwindigkeit mit steigendem AK350-Gehalt ergibt. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen erfolgt im vorliegenden Fall bei $c_{tr} = 0,033$ Gew.-% AK350. Dies zeigt, dass der Zusatz von Öl zur schäumenden Flotte erst oberhalb einer bestimmten Ölkonzentration eine Beschleunigung des Anfangsschaumzerfalls bewirkt.

Somit wird die Bedeutung der Dosierung von Ölen bzw. deren Compounds mit Gewichtsanteilen von 0,1 Gew.-% als optimale Konzentration demonstriert. Diese Menge zeigt bereits deutliche Entschäumerwirkung bei gleichzeitig aber nicht allzu hohen Ölkonzentrationen.

Eine Übersicht über die $V_L(t)$ -Kurven bei den untersuchten Gehalten an AK350 ist im Anhang gegeben (Kap. 14.2).

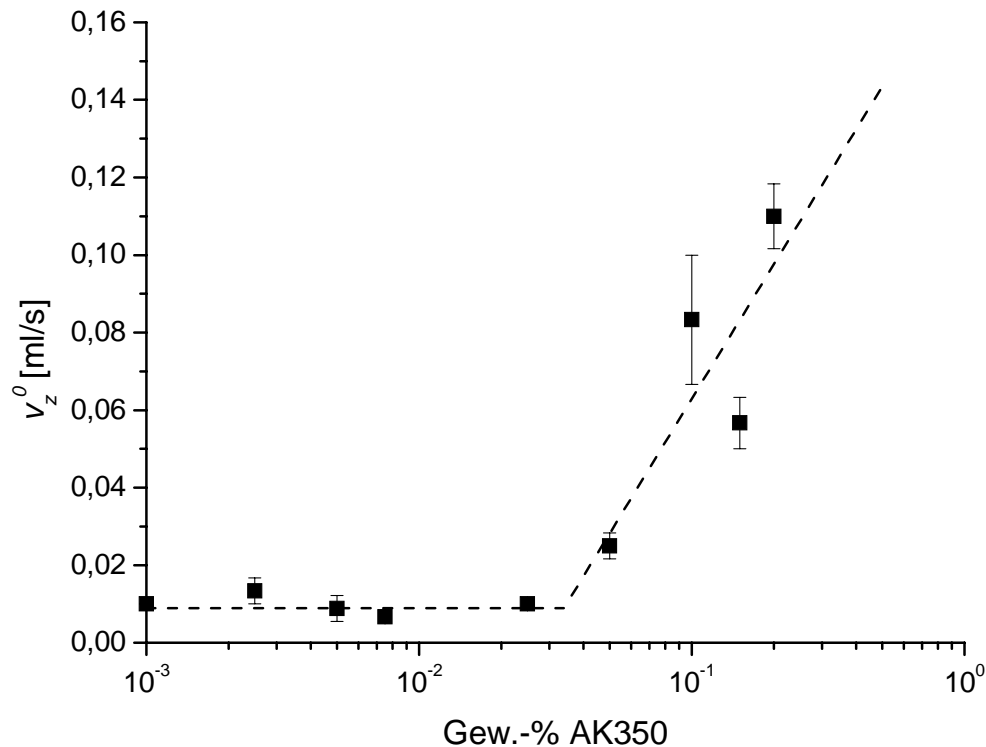


Abb. 5.5: Abhängigkeit von v_z^0 vom AK350-Gehalt in 10 ml 30 mM SDS

5.1.2 Wirkung von Silikonöl-Compounds

Zielsetzung des folgenden Abschnitts ist die Charakterisierung des Einflusses von in Silikonöl implementierten Partikeln bzw. Silikonharzen auf das Schaumverhalten der Tensidlösungen. Dabei soll auch der Einfluss verschiedener Parameter, wie z.B. die Auswirkung der *in situ*-Hydrophobierung gemäß Kap. 3.1 oder eine Variation des Partikelgehalts beleuchtet werden.

a) Allgemeine Charakterisierung

Die Herstellung der Silikonöl-Compounds erfolgte entsprechend der präparativen Vorgehensweise wie sie in Kap. 3.1 ausführlich geschildert ist.

Nach diesem Procedere wurden jeweils in AK350 sowie APF130 folgende Stoffe compoundiert, wobei der Gesamtgehalt an Füllstoff stets 1,50 Gew.-% betrug (diese Konzentration erwies sich als optimal für die differenzierte Bewertung der unterschiedlichen Compounds):

- 1,50 Gew.-% HDK V15
- 1,50 Gew.-% HDK H15
- 1,50 Gew.-% MQ803
- 0,75 Gew.-% HDK V15 + 0,75 Gew.-% MQ803
- 1,50 Gew.-% AluC

Für ergänzende Betrachtungen wurden – ebenfalls in AK350 sowie APF130 – Compounds der Zusammensetzung

- 1,50 Gew.-% HDK V15 + 1,50 Gew.-% MQ803
- 1,50 Gew.-% HDK H15 + 1,50 Gew.-% MQ803

hergestellt und entsprechend bewertet.

Ein Überblick über die Auswirkungen des Zusatzes von 0,1 Gew.-% der jeweiligen PDMS-Compounds zu den beiden Tensidsystemen geht aus den Abb. 5.6 und Abb. 5.7 hervor.

Entsprechend sind die Resultate für die PPMS-Compound-Systeme in Abb. 5.8 und Abb. 5.9 dargestellt.

Im Folgenden soll zur Charakterisierung das Anfangsluftvolumen V_L^0 verwendet werden.

Abb. 5.6 kann zunächst entnommen werden, dass jedweder Zusatz von Partikeln und/ oder Harz zum PDMS-Öl AK350 für SDS eine Herabsetzung von V_L zum Zeitpunkt $t = 0$ gegenüber dem reinen Öl bewirkt, wobei diese auch im weiteren Prozess des Schaumzerfalls bestehen bleibt. Die $V_L(t)$ -Charakteristik nimmt dabei eine sigmoide Struktur an.

Auffällig ist, dass mit Ausnahme eines einzelnen Systems bei allen Compounds ein langzeitstabiles Restschaumvolumen verbleibt. Lediglich der kombinierte Zusatz von MQ803 und HDK V15 zieht eine nahezu vollständige initiale Schaumunterdrückung bzw. einen binnen weniger Minuten erfolgenden restlosen Zerfall des gebildeten Schaums nach sich.

Der Einfluss der PDMS-Compounds auf V_L^0 im SDS-System kann in aufsteigender Reihenfolge folgendermaßen, ausgedrückt durch das Verhältnis von $V_L^{0,Compound}$ zu $V_L^{0,Öl}$ angeordnet werden:

	HDK V15	MQ803	HDK H15	AluC	(HDK V15 + MQ803)
$\frac{V_L^{0,Compound}}{V_L^{0,AK350}}$	0,67	0,63	0,52	0,19	0,07

Tab. 5.3: Vergleich der Wirksamkeit verschiedener **PDMS**-Öl-Compounds auf V_L^0 im System 30 mM **SDS**; Grundlage bilden die experimentellen Resultate von Abb. 5.6

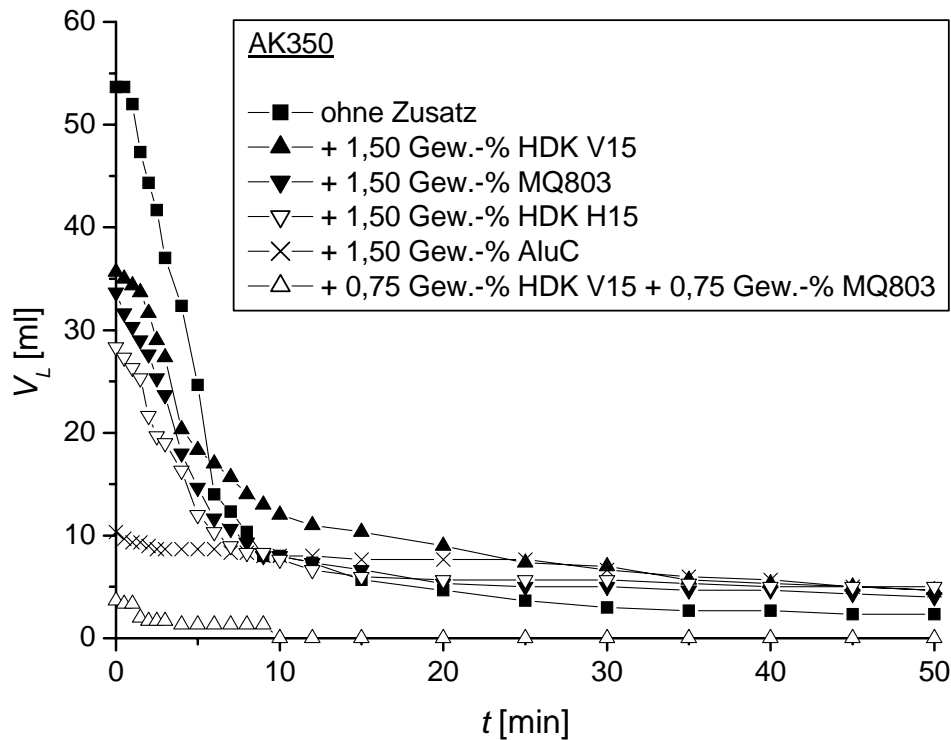


Abb. 5.6: Übersicht über die Wirkung von jeweils 0,1 Gew.-% verschiedener Silikonöl-Compounds auf der Basis von AK350 auf $V_L(t)$ von 10 ml 30 mM SDS-Lösung

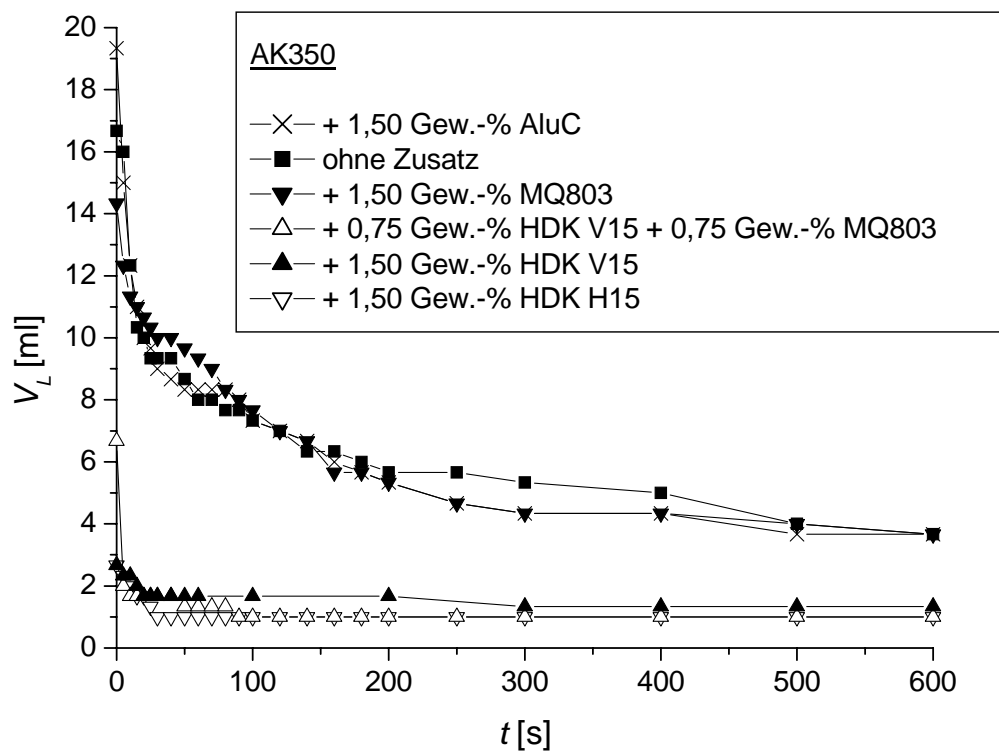


Abb. 5.7: Übersicht über die Wirkung von jeweils 0,1 Gew.-% verschiedener Silikonöl-Compounds auf der Basis von AK350 auf $V_L(t)$ von 20 ml 1 mM TX-100-Lösung

Bei den TX-100-Schäumen fällt auf, dass die Beifügung von Partikeln bzw. Harz beim PDMS-System, im Gegensatz zu den für SDS demonstrierten Befunden, hier nicht in jedem Falle zu einer Absenkung von V_L^0 und zu einer signifikanten Änderung des Verlaufs von $V_L(t)$ führt. So zeigt die Zugabe von AluC bzw. MQ803 für den TX-100-Schaum keinerlei signifikanten Unterschied im Vergleich zum reinen Öl AK350. Im Gegensatz dazu ist im SDS-System noch eine schwache Entschäumung durch MQ803 zu beobachten. Die Gegenwart gleich welcher Kieselsäurepartikel hingegen zieht einen starken schaumunterdrückenden Effekt nach sich.

Festzuhalten ist ferner, dass auch hier alle getesteten Compounds die Ausbildung eines im Untersuchungszeitraum stabilen Restschaumvolumens zeigen.

Der Einfluss auf V_L^0 kann in aufsteigender Reihenfolge folgendermaßen angeordnet werden:

	AluC	MQ803	(HDK V15 +MQ803)	HDK V15	HDK H15
$\frac{V_L^{0,Compound}}{V_L^{0,AK350}}$	1,16	0,86	0,38	0,16	0,16

Tab. 5.4: Vergleich der Wirksamkeit verschiedener **PDMS**-Öl-Compounds auf V_L^0 im System 1 mM **TX-100**; Grundlage bilden die experimentellen Resultate von Abb. 5.7

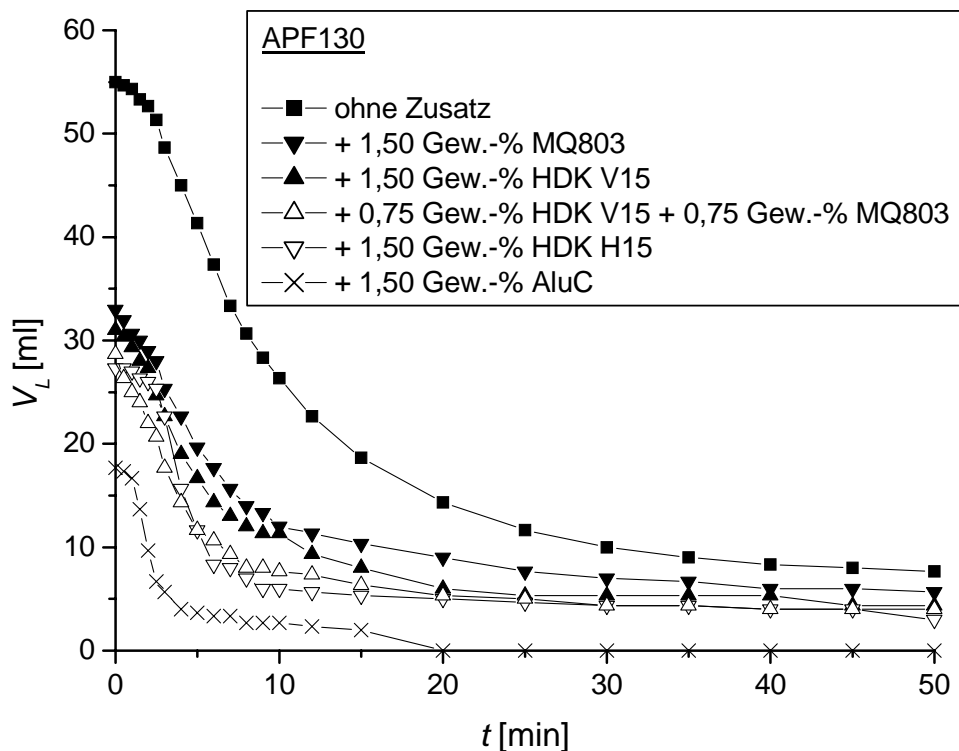


Abb. 5.8: Übersicht über die Wirkung von jeweils 0,1 Gew.-% verschiedener Silikonöl-Compounds auf der Basis von **APF130** auf $V_L(t)$ von 10 ml 30 mM **SDS**-Lösung

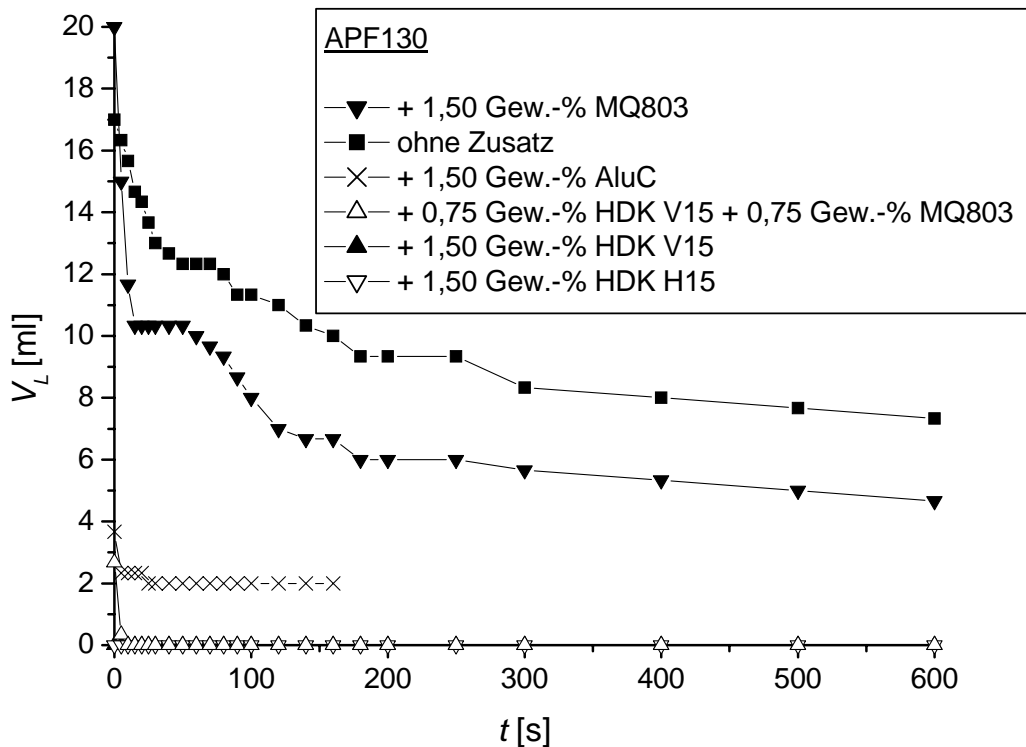


Abb. 5.9: Übersicht über die Wirkung von jeweils 0,1 Gew.-% verschiedener Silikonöl-Compounds auf der Basis von **APF130** auf $V_L(t)$ von 20 ml 1 mM **TX-100**-Lösung

Im SDS-System ist bei Betrachtung der Schaumcharakteristik in Gegenwart von Compounds auf der Grundlage des PPMS-Öls APF130 zunächst der in allen Fällen ausgeprägte sigmoide Kurvenverlauf für $V_L(t)$ augenfällig (Abb. 5.8). Der bedeutendste Unterschied im Vergleich zu der Zugabe von Beimengungen in AK350-basierten Compounds ist die entschieden schlechtere Wirksamkeit der Kombination HDK V15 + MQ803 bei zum PDMS-System vergleichbarer Wirksamkeit der Einzelkomponenten HDK V15 bzw. MQ803.

Ordnet man die PPMS-Compoundzusätze nach ihrer zunehmenden Wirksamkeit bzgl. der Herabsetzung von V_L^0 in Relation zum reinen Öl, resultiert für 30 mM SDS folgende Reihenfolge:

	MQ803	HDK V15	HDK H15	(HDK V15 + MQ803)	AluC
$\frac{V_L^{0, \text{Compound}}}{V_L^{0, \text{APF130}}}$	0,60	0,56	0,52	0,50	0,32

Tab. 5.5: Vergleich der Wirksamkeit verschiedener **PPMS**-Öl-Compounds auf V_L^0 im System 30 mM **SDS**; Grundlage bilden die experimentellen Resultate von Abb. 5.8

Herauszustellen ist, dass für TX-100 die Resultate der PPMS-Öl-basierten Compounds (Abb. 5.9) starke Unterschiede zu den Befunden des PDMS-Systems aufweisen. Lediglich der Zusatz von MQ803 zieht auch hier keinen signifikanten Effekt auf V_L^0 nach sich, zeigt aber analog zu dem reinen Öl eine deutlich erkennbare Plateau-Phase in der Schaumzerfallskurve. Demgegenüber bewirken sämtliche alternativen Füllstoffe sehr starke Verringerungen von V_L^0 .

Betrachtet man nur den Effekt der Compound-Zusätze auf V_L^0 , erscheint der Zusatz von Silikonharz in Kombination mit den alleine für sich genommen hochwirksamen Kieselsäurepartikeln zunächst also nicht notwendig, sondern sogar leicht schaumstabilisierend. Das anfangs gebildete Schaumvolumen wird aber bei Gegenwart des Silikonharzes extrem schnell zerstört.

Die nach steigender Wirksamkeit geordnete Einflussnahme der PPMS-Compounds auf V_L^0 lautet für 1 mM TX-100 wie folgt:

	MQ803	AluC	(HDK V15 +MQ803)	HDK V15	HDK H15
$\frac{V_L^{0, \text{Compound}}}{V_L^{0, \text{APF130}}}$	1,18	0,22	0,16	0,00	0,00

Tab. 5.6: Vergleich der Wirksamkeit verschiedener **PPMS**-Öl-Compounds auf V_L^0 im System 1 mM **TX-100**; Grundlage bilden die experimentellen Resultate von Abb. 5.9

b) Variation des Füllstoffgehalts

Die Variation des Gehalts der in das Silikonöl implementierten Füllstoffe soll Aufschluss geben über die Empfindlichkeit mit der die Tensidschäume auf deren Gegenwart reagieren. Zu diesem Zweck wurde für die einzelnen Untersuchungen das jeweilige Stamm-Compound unter Verwendung des reinen zugrundeliegenden Öls auf den gewünschten Partikelgehalt verdünnt.

Die als Funktion des Partikelgehalts ermittelten Größen V_L^0 sowie $t_{1/2}$ sind für jeweils drei Compound-Systeme auf der Basis des PDMS-Öls AK350 in Abb. 5.10 und Abb. 5.11 dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass im SDS-Schaum die Mischung der Kieselsäure HDK V15 mit dem Silikonharz MQ803 stärker entschäumend wirkt als die einzelnen Komponenten. Diese gesteigerte Entschäumungswirkung macht sich sowohl in niedrigeren Werten für das Anfangsluftvolumen als auch in signifikant verringerten Halbwertszeiten bemerkbar.

Aus diesen experimentellen Befunden erwächst die Notwendigkeit, eine synergistische Wirkung zwischen Kieselsäure und Silikonharz zu prüfen und ggf. zu bewerten.

In TX-100 hingegen lässt sich für die beiden Systeme, die HDK V15 enthalten eine deutliche Abnahme von V_L^0 mit zunehmendem Partikelgehalt bestimmen. Das lediglich MQ803 enthaltende Compound hingegen offenbart keinen klar auf eine Veränderung von V_L^0 hinwirkenden Effekt.

Die Bewertung der Schaumhalbwertszeiten erweist sich indes als eine für die TX-100-Schäume nur eingeschränkt geeignete Methode zur Charakterisierung der Schaumstabilitäten. So zeigt das System mit lediglich HDK V15 in AK350 zwar bei niedrigen Partikelgehalten eine Tendenz zu geringeren Werten von $t_{1/2}$ mit steigendem Füllstoffgehalt, offenbart dann bei Gehalten ab 1,0 Gew.-% bzw. Werten für V_L^0 kleiner als ca. 5 ml jedoch eine enorme Zunahme der Werte von $t_{1/2}$. Dies kann erklärt werden mit der beobachtbaren Tatsache, dass sich prinzipiell in diesem System über einen langen Zeitraum hinweg stabile Restschaumvolumina mit ca. $V_L^{res} = 2$ ml ausbilden. Unterschreitet V_L^0 einen gewissen Grenzwert, der ungefähr dem doppelten Wert von V_L^{res} entsprechen dürfte, d.h. liegt also V_L^0 bereits in der Nähe dieses stabilen kleinen Restschaumvolumens, wird bereits vor Erreichen von $V_L = \frac{1}{2} V_L^0$ der stabile Restschaum erzeugt, der mithin zu einem dramatischen Anstieg von $t_{1/2}$ führt.

Dass ein vergleichbares Verhalten in der Mischung aus HDK V15 und MQ803 nicht beobachtet wird, liegt darin begründet, dass hier die Anfangsvolumina V_L^0 bei steigendem Partikelgehalt einem Minimalwert von ca. $V_L^0 = 7$ ml entgegenlaufen, der höher liegt als das Restschaumvolumen von ca. $V_L^{res} = 2$ ml.

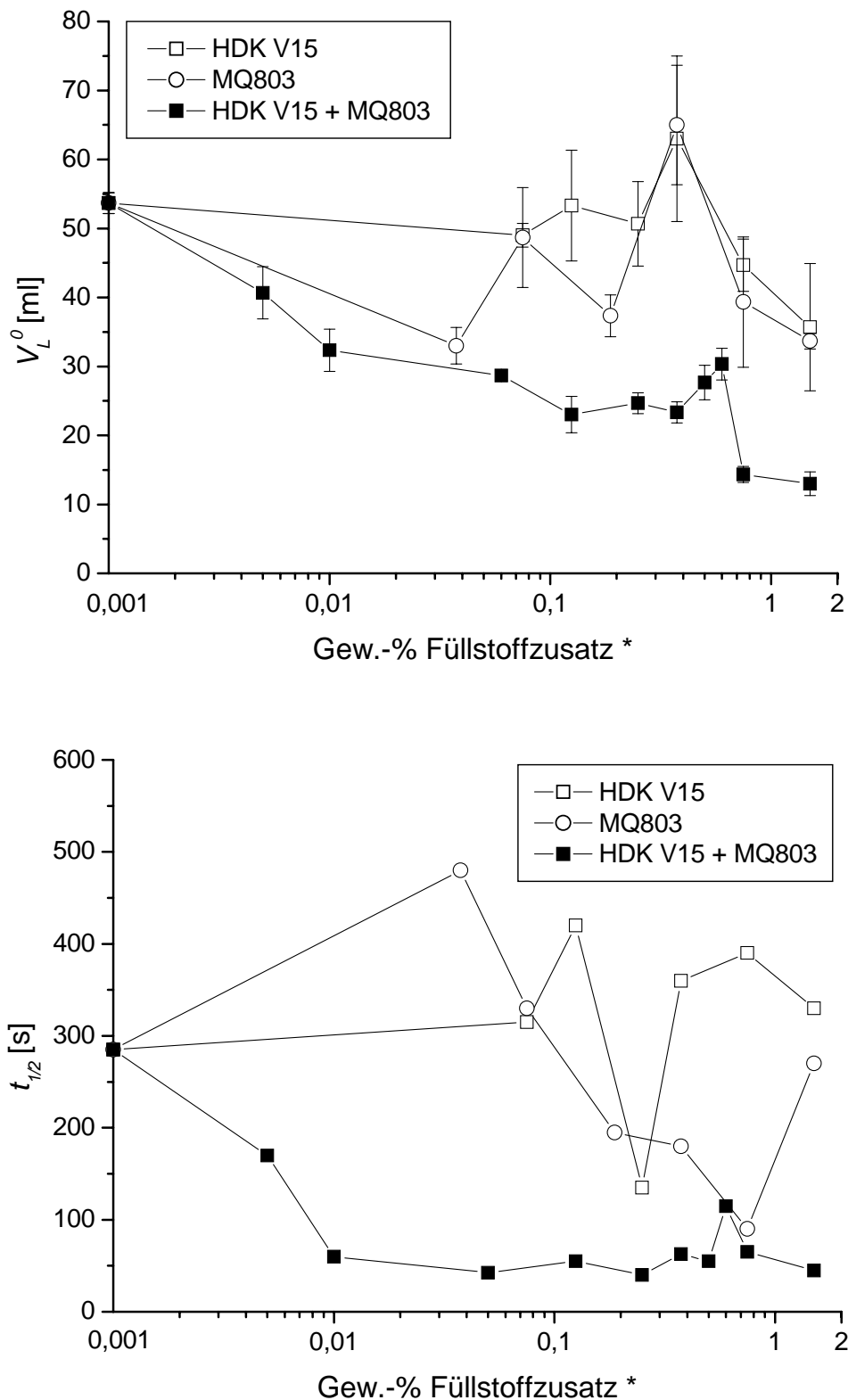


Abb. 5.10: V_L^0 bzw. $t_{1/2}$ im System 10 ml 30 mM SDS mit 0,1 Gew.-% Silikonöl-Compound bei variierendem Füllstoffgehalt in den PDMS-Compounds

*) Für HDK V15 + MQ803 bedeutet der Füllstoffgehalt den Gewichtsanteil der *einzelnen* Komponenten im 1:1-Gemisch

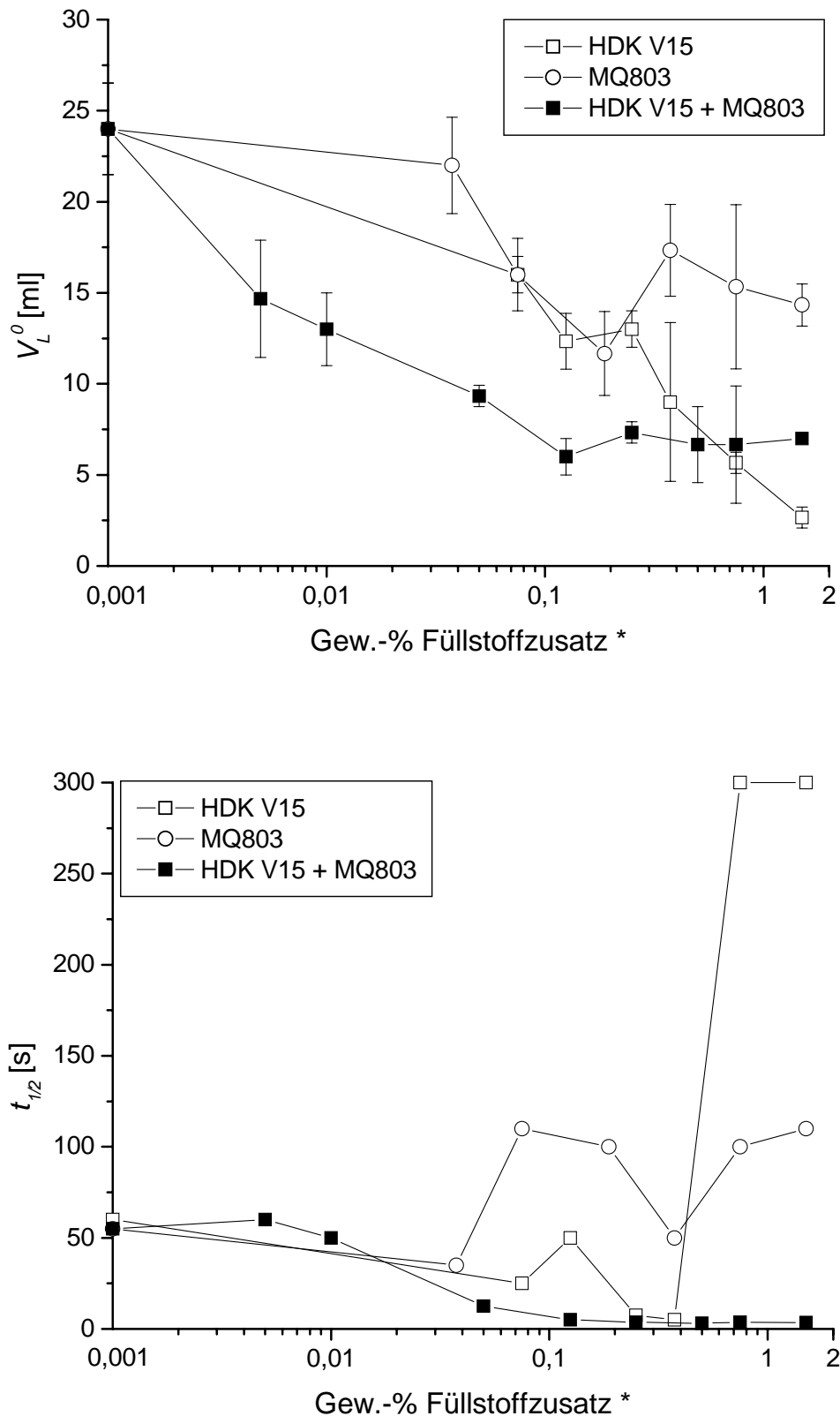


Abb. 5.11: V_L^0 bzw. $t_{1/2}$ im System 20 ml 1 mM TX-100 mit 0,1 Gew.-% Silikonöl-Compound bei variierendem Füllstoffgehalt in den PDMS-Compounds

*) Für HDK V15 + MQ803 bedeutet der Füllstoffgehalt den Gewichtsanteil der *einzelnen* Komponenten im 1:1-Gemisch

c) Bewertung eines HDK/ MQ-Synergismus

Für die Bewertung des Zusammenwirkens von Kieselsäure und Silikonharz auf die durch das Anfangsschaumvolumen V_L^0 ausgedrückte Schaumbildungsfähigkeit wird eine einfach empirisch zu ermittelnde Größe benötigt. Hierfür soll folgender Vergleich Verwendung finden:

wenn Kieselsäure und Silikonharz in der Mischung genauso stark schaumzerstörend wirkten wie einzeln für sich genommen, wäre zu erwarten, dass für den $V_L^{0,Compound}/V_L^{0,Öl}$ -Wert der Mischung gilt:

$$\frac{V_L^0(\text{Mischung})}{V_L^0(\text{Öl})} = \frac{V_L^0(\text{Kieselsäure})}{V_L^0(\text{Öl})} \cdot \frac{V_L^0(\text{Silikonharz})}{V_L^0(\text{Öl})} \quad (5.1)$$

Auf der Grundlage von Gl. (5.1) ist ein synergistisches Zusammenwirken von Kieselsäure und Silikonharz dann anzunehmen, wenn gilt:

$$\frac{V_L^0(\text{Mischung})}{V_L^0(\text{Öl})} < \frac{V_L^0(\text{Kieselsäure})}{V_L^0(\text{Öl})} \cdot \frac{V_L^0(\text{Silikonharz})}{V_L^0(\text{Öl})} \quad (5.2)$$

Aus Gl. (5.2) folgt ein Bewertungsfaktor FS gemäß

$$FS = \frac{V_L^0(\text{Kieselsäure}) \cdot V_L^0(\text{Silikonharz})}{V_L^0(\text{Öl}) \cdot V_L^0(\text{Mischung})} \quad (5.3)$$

Wenn $FS > 1$, wirken Kieselsäure und Silikonharz zusammen stärker als unter der Annahme einer rein additiven Wirkung der beiden Einzelkomponenten zu erwarten wäre.

Die Auswertungen der Einzelexperimente der Compounds

- 1,50 Gew.-% MQ803
- 1,50 Gew.-% HDK V15
- 1,50 Gew.-% HDK V15 + 1,50 Gew.-% MQ803
- 1,50 Gew.-% HDK H15
- 1,50 Gew.-% HDK H15 + 1,50 Gew.-% MQ803

gemäß Gl. (5.3) für die beiden Tensidsysteme sind in Tab. 5.7 und Tab. 5.8 wiedergegeben.

Compound	Bewertung gemäß Gl. (5.3)	
	<i>FS</i>	
	30 mM SDS	1 mM TX-100
1,50 Gew.-% HDK V15 + 1,50 Gew.-% MQ803	1,71 ± 0,50	0,33 ± 0,09
1,50 Gew.-% HDK H15 + 1,50 Gew.-% MQ803	0,98 ± 0,23	0,77 ± 0,25

Tab. 5.7: Übersicht zur Bewertung eines HDK/ MQ-Synergismus mit **PDMS**-Compounds

Compound	Bewertung gemäß Gl. (5.3)	
	<i>FS</i>	
	30 mM SDS	1 mM TX-100
1,50 Gew.-% HDK V15 + 1,50 Gew.-% MQ803	1,99 ± 0,23	*)
1,50 Gew.-% HDK H15 + 1,50 Gew.-% MQ803	0,95 ± 0,11	*)

*) vollständige Schaumunterdrückung

Tab. 5.8: Übersicht zur Bewertung eines HDK/ MQ-Synergismus mit **PPMS**-Compounds

Anhand der durchgeführten Überlegung darf im SDS-Schaum mithin für beide Öltypen (PDMS und PPMS) ein Wirkungssynergismus für die HDK/ MQ-Kombination auf der Basis der originär hydrophilen Kieselsäure HDK V15 als gesichert angesehen werden. Für die Mischung aus HDK H15 und MQ803 hingegen ergibt sich kein stärkerer schaumzerstörender Effekt als auf der Wirkung der Einzelkomponenten zu erwarten wäre.

Im TX-100-Schaum lässt sich dagegen zweifelsfrei ein HDK/ MQ-Synergismus für das PDMS-System für beide Kieselsäuretypen ausschließen. Bezüglich des Zusammenwirkens von HDK V15 mit MQ803 zeichnet sich sogar eine Verschlechterung der Entschäumerwirkung gegenüber dem zu erwartenden Wert ab. Somit stehen die Resultate hier in klarem Gegensatz zu den Befunden im SDS-System.

Die Bewertung eines HDK/ MQ-Synergismus für die PPMS-Compounds entfällt für TX-100, da hier bereits die alleinige Implementierung von Kieselsäuren eine vollständige Schaumunterdrückung bewirkt.

Es gilt zu bedenken, dass die präsentierte Art der Überlegung Resultate aus Experimenten mit jeweils 1,5 Gew.-% Füllstoffgehalt solchen mit insgesamt 3,0 Gew.-% Gehalt in der 1:1-Mischung gegenüberstellt. Abb. 5.12 und Abb. 5.13 zeigen vergleichend die $V_L^{0,Compound}/V_L^{0,öl}$ -Werte bei insgesamt gleichbleibendem Füllstoffgehalt von stets 1,5 Gew.-%. Die oben ermittelten Befunde werden durch diese komplementäre Betrachtungsweise vollkommen bestätigt.

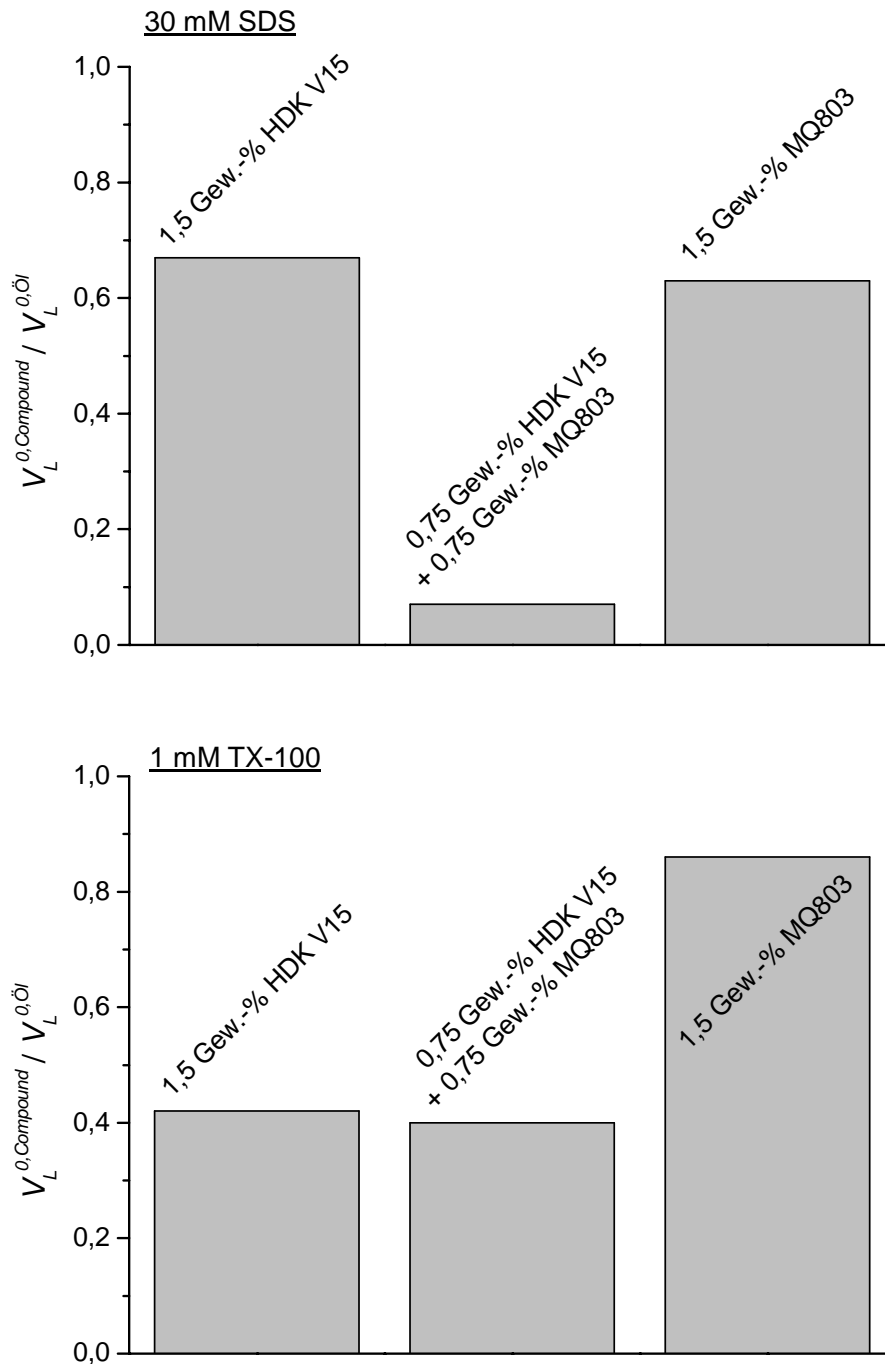


Abb. 5.12: $V_L^{0,Compound}/V_L^{0,öl}$ -Werte zur Bewertung eines Wirkungssynergismus von HDK V15 mit MQ803 im PDMS-Öl; Dosierung der Compounds jeweils 0,1 Gew.-%;
oben: 30 mM SDS; unten: 1 mM TX-100

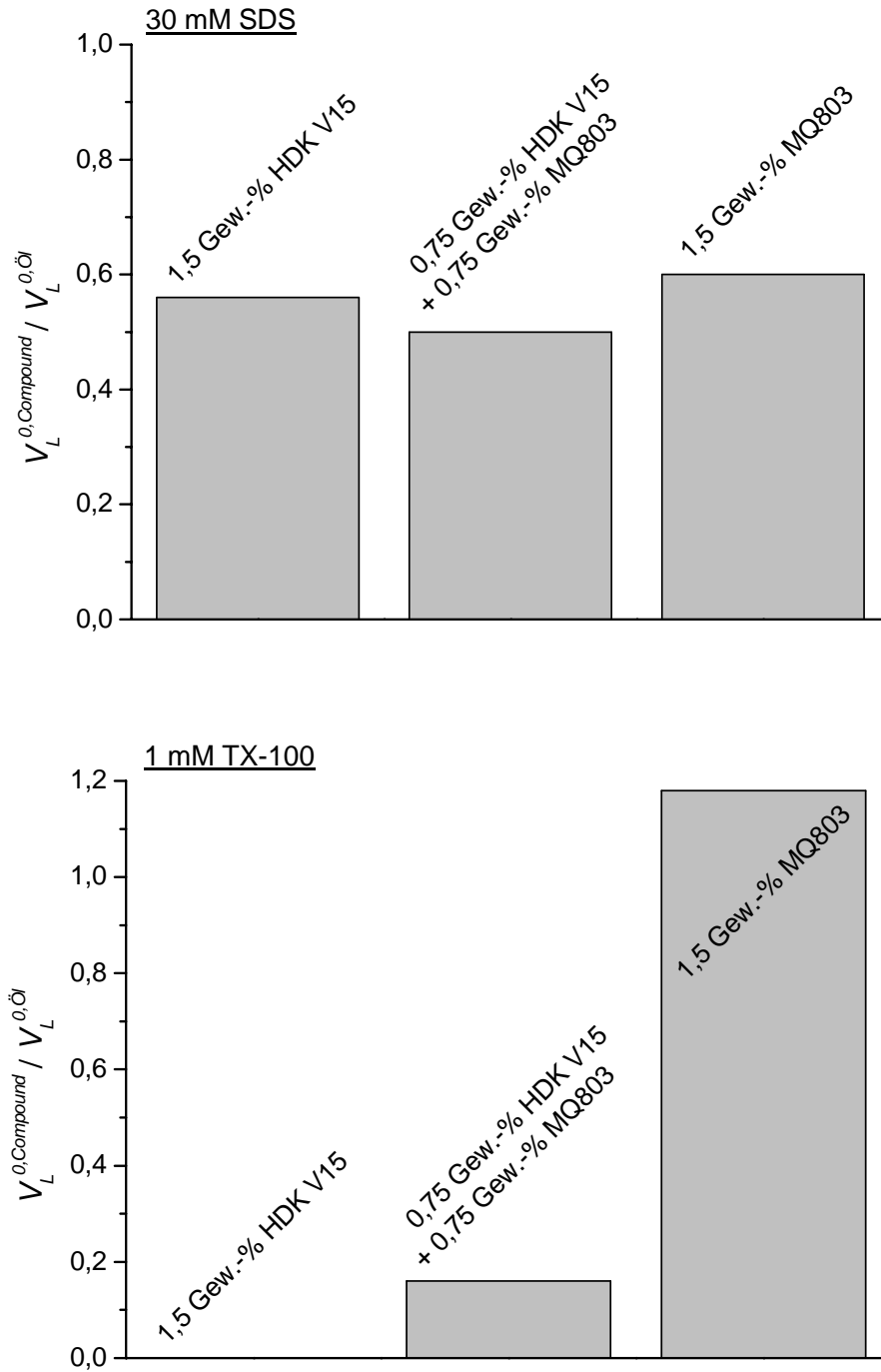


Abb. 5.13: $V_L^{0,Compound} / V_L^{0,Öl}$ -Werte zur Bewertung eines Wirkungssynergismus von HDK V15 mit MQ803 im PPMS-Öl; Dosierung der Compounds jeweils 0,1 Gew.-%;
oben: 30 mM SDS; unten: 1 mM TX-100

Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse zum HDK/ MQ-Synergismus ist in Tab. 5.9 wiedergegeben.

	30 mM SDS		1 mM TX-100	
	HDK V15	HDK H15	HDK V15	HDK H15
PDMS-Öl	+	+	–	0
PPMS-Öl	+	0	*)	*)

*) Eine unzweifelhafte Bewertung ist nicht möglich

Tab. 5.9: Übersicht zur Bewertung eines HDK/ MQ803-Wirkungssynergismus (0 = kein signifikanter Effekt der Kombination; + = synergistische Wirkung; – = negative synergistische Wirkung)

Im Zusammenhang der Bewertung eines HDK/ MQ-Synergismus wurde weiterhin überprüft, ob der starke schaumunterdrückende Effekt alleine durch die Kombination einer hydrophoben Kieselsäure-Spezies (HDK H15) mit dem Silikonharz MQ803, d.h. ohne Heizprozess hervorgerufen werden kann. Abb. 5.14 beweist eindeutig, dass dies nicht der Fall ist.

Hintergrund der Überlegung ist, dass erst durch die Überführung der originär hydrophilen Kieselsäure HDK V15 in eine hydrophobierte Spezies eine deutliche Schaumzerstörung sichtbar wird (Abb. 5.15 oben und Abb. 5.16 oben). Wie aus Abb. 5.14 hervorgeht, ist jedoch die Schaumzerstörung auf der Grundlage des *in situ*-hydrophobierten Compounds auf der Basis von HDK V15/ MQ803 in jeder Hinsicht ausgeprägter als die des Referenzsystems HDK H15/ MQ803, welches nicht erhitzt wurde: V_L^0 liegt mit (4 ± 1) ml gegenüber (14 ± 4) ml signifikant niedriger und der Schaum ist nach 10 min vollständig beseitigt.

Das Argument, dass im Falle des HDK H15/ MQ803-Compounds eine hochviskose α -Dispersion vorläge und demnach der Vergleich nicht zulässig sei, ist durch den in Abb. 5.15 unten präsentierten Befund als widerlegt zu betrachten.

Es kann also gefolgert werden, dass nicht alleine die Mischung einer hydrophoben Spezies mit dem Silikonharz einen starken Antischaumeffekt im untersuchten Tensidsystem hervorruft. Die *in situ*-Hydrophobierung hydrophiler Kieselsäure ruft in Gegenwart des Silikonharzes demnach offenkundig Strukturveränderungen hervor, die in der Folge den schaumzerstörenden Effekt bewirken.

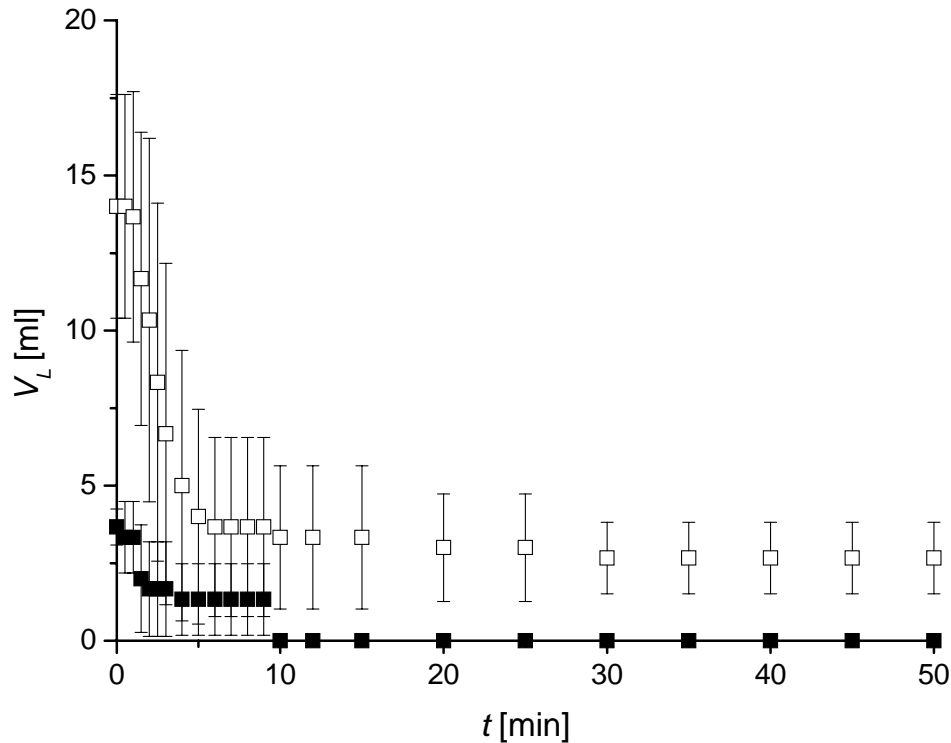


Abb. 5.14: Vergleich: hydrophobe Kieselsäure mit Silikonharz unerhitzt (□) wirkt schwächer als hydrophile Kieselsäure mit Silikonharz hitzebehandelt (■)

$V_L(t)$ im System 10 ml 30 mM SDS als Gegenüberstellung der jeweils mit 0,1 Gew.-% dosierten Compounds:

(0,75 Gew.-% **HDK H15** + 0,75 Gew.-% MQ803) in AK350, ohne *in situ*-Hydrophobierung (□)
 (0,75 Gew.-% **HDK V15** + 0,75 Gew.-% MQ803) in AK350, *in situ*-hydrophobiert (■)

d) Einfluss der *in situ*-Hydrophobierung

In der Praxis werden Silikonöl-Compounds zur Steigerung ihres schaumunterdrückenden Effekts häufig, wie exemplarisch unter Kap. 3.1 beschrieben, erhitzt.

Der Einfluss, den eine solche *in situ*-Hydrophobierung der in das Silikonöl implementierten Partikel auf das Schaumverhalten von Tensidlösungen nimmt, soll anhand von Vergleichen zwischen erhitzten und nicht erhitzten Silikonöl-Systemen dokumentiert werden.

Dabei ist zu beachten, dass die nicht erhitzten Compounds prinzipiell nach der Vorgehensweise von Kap. 3.1 erzeugt wurden. Jedoch wurde den Mischungen kein KOH/ MeOH-Katalysator zugesetzt und der Heizprozess entfiel.

Eine Gegenüberstellung der Auswirkungen, den der Heizvorgang auf Silikonöl/ Kieselsäure-Compounds nimmt, ist in Abb. 5.15 und Abb. 5.16 dargestellt.

Klar ist zu entnehmen, dass der Heizprozess für den SDS-Schaum im Falle der originär hydrophilen Kieselsäure-Beimengung HDK V15 eine signifikante Abnahme von V_L zwischen $t = 0 - 20$ min

bewirkt. Hingegen führt das Erhitzen der *per se* hydrophoben Kieselsäure HDK H15 (Abb. 5.15 unten) sogar zu einer leichten Verschlechterung des Entschäumungsvermögens.

Das Verhalten ist mit folgender Modellannahme zu erklären: anfangs hydrophile Kieselsäurepartikel werden durch die Hitzebehandlung hydrophobiert und wirken deshalb besser schaumzerstörend. Die bereits vorbehandelten SiO_2 -Partikel erhalten indes im Zuge des Erhitzens lediglich eine vergleichbare Oberflächenbedeckung wie die vorher hydrophilen Partikel.

Etwas anders hingegen verhält sich der TX-100-Schaum gegenüber den untersuchten Silikonöl/ Kieselsäure-Compounds (Abb. 5.16). Sehr deutlich wird zwar neuerlich der eine stark wirksame Schaumzerstörung bedingende Effekt des Erhitzens der untersuchten Compounds. Im Gegensatz zum SDS-System zeigt sich hier jedoch, dass sowohl hydrophile Kieselsäure als auch vorhydrophobierte Kieselsäure eine Steigerung der Entschäumungswirkung durch Hitzebehandlung bewirken. Die aus den Hydrophobierungen hervorgegangenen Compounds sind jedoch in nahezu identischem Maße, unabhängig von der Beschaffenheit der anfänglichen eingesetzten Kieselsäurespezies, wirksam. Letztendlich zeigt dies erneut, dass aus der *in situ*-Hydrophobierung eine vergleichbare Oberflächenbedeckung der Kieselsäurepartikel resultiert.

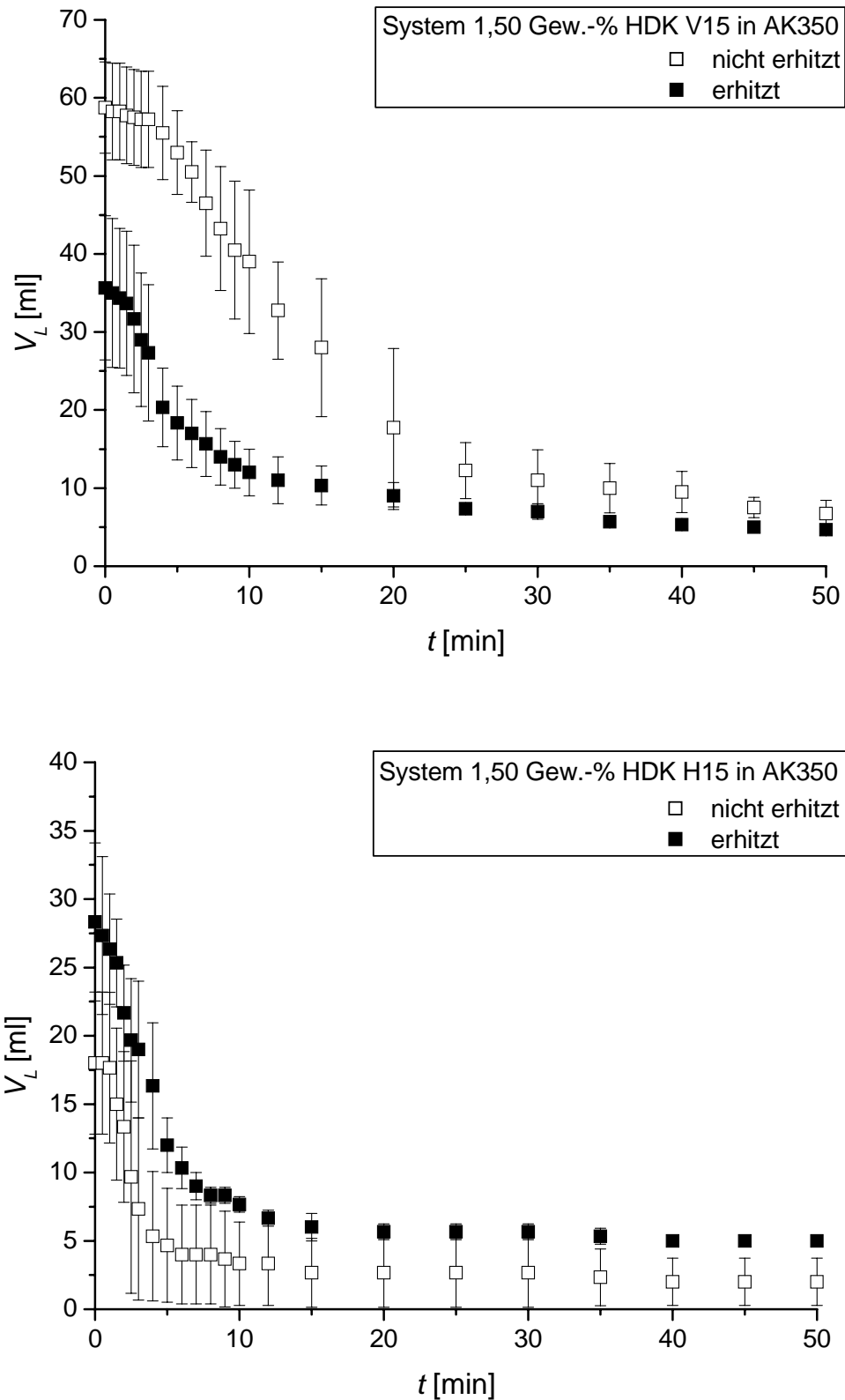


Abb. 5.15: Schaumcharakteristik $V_L(t)$ als Gegenüberstellung von *in situ*-hydrophobierten und nicht *in situ*-hydrophobierten Silikonöl-Compounds im System 10 ml 30 mM SDS
 oben: + 0,1 Gew.-% (1,50 Gew.-% **HDK V15** in AK350)
 unten: + 0,1 Gew.-% (1,50 Gew.-% **HDK H15** in AK350)

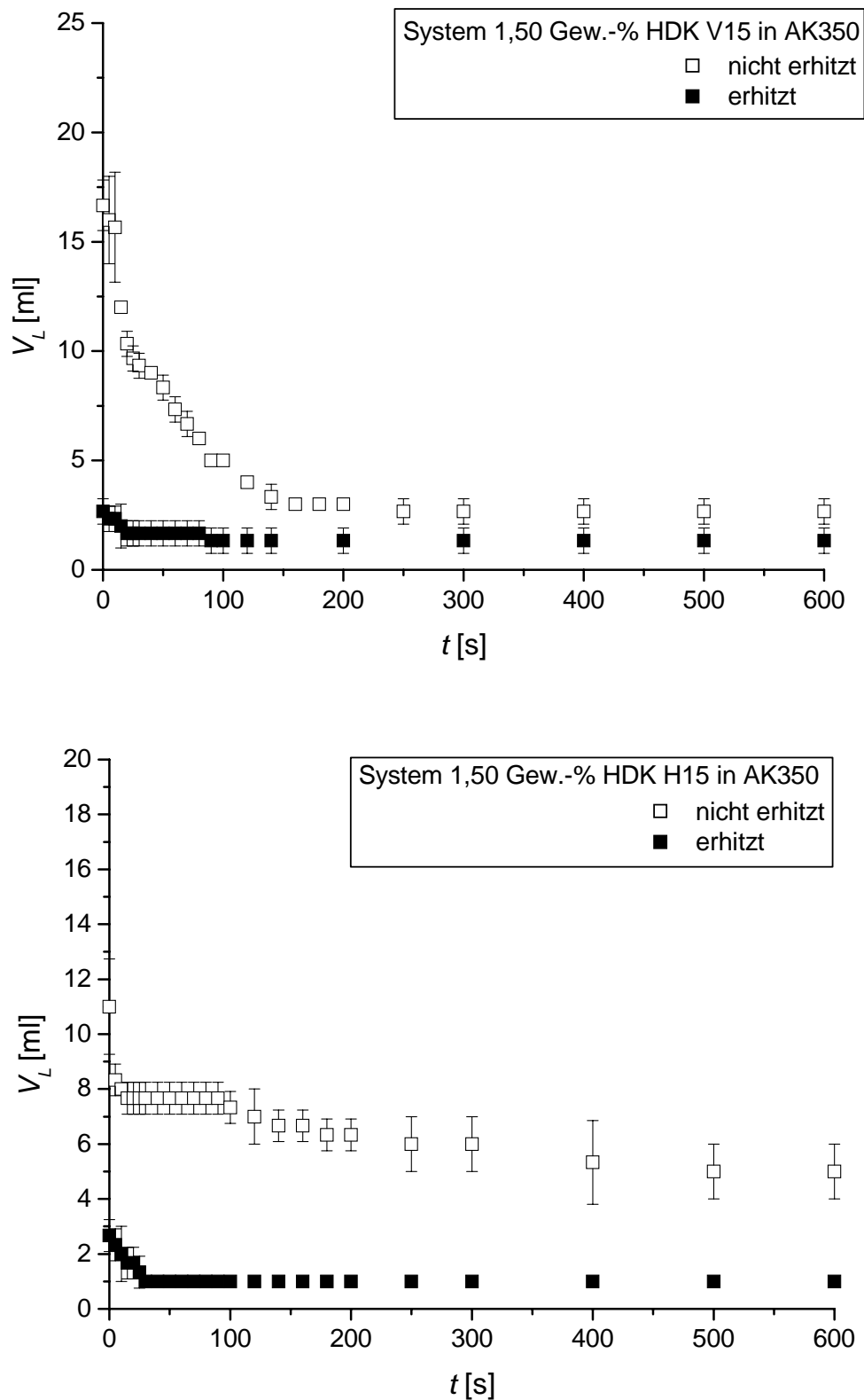


Abb. 5.16: Schaumcharakteristik $V_L(t)$ als Gegenüberstellung von *in situ*-hydrophobierten und nicht *in situ*-hydrophobierten Siliconöl-Compounds im System 20 ml 1 mM **TX-100**
 oben: + 0,1 Gew.-% (1,50 Gew.-% HDK V15 in AK350)
 unten: + 0,1 Gew.-% (1,50 Gew.-% HDK H15 in AK350)

Die Auswirkungen der *in situ*-Hydrophobierung auf Compounds mit einer Silikonharz- bzw. einer Kieselsäure/ Silikonharz-Beimengung auf das Schaumverhalten $V_L(t)$, sind in Abb. 5.17 und Abb. 5.18 exemplarisch wiedergegeben.

Wie aus Abb. 5.17 hervorgeht, bewirkt einerseits das Erhitzen eines Compounds aus Silikonharz und PDMS-Öl keinerlei signifikante Effekte auf das Luftvolumen V_L . Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass das Silikonharz nicht wie ein vom Silikonöl hydrophobierbares, dispergiertes Partikel wirkt.

Demgegenüber zieht der Heizvorgang für das kombinierte Compound aus Silikonharz und Kieselsäure eine dramatische Steigerung des schaumzerstörenden Effekts sowohl für den SDS-Schaum (Abb. 5.18 oben) als auch für den TX-100-Schaum (Abb. 5.18 unten) nach sich.

Insbesondere legen die vorliegenden Befunde nahe, dass im Zuge der gemeinsamen Hitzebehandlung von HDK V15 und MQ803 strukturelle Änderungen physisorptiver oder chemisorptiver Natur vonstatten gehen, die die gefundene dramatische Wirkungssteigerung nach sich ziehen.

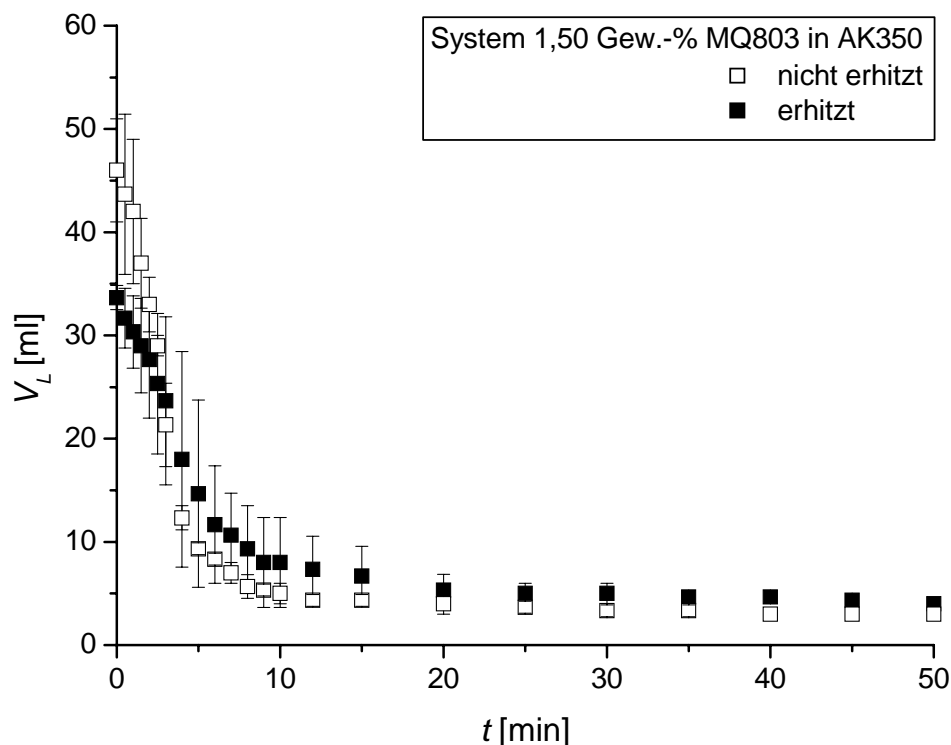


Abb. 5.17: Schaumcharakteristik $V_L(t)$ als Gegenüberstellung von *in situ*-hydrophobierten und nicht *in situ*-hydrophobierten Silikonöl-Compounds im System 10 ml 30 mM SDS + 0,1 Gew.-% (1,50 Gew.-% MQ803 in AK350)

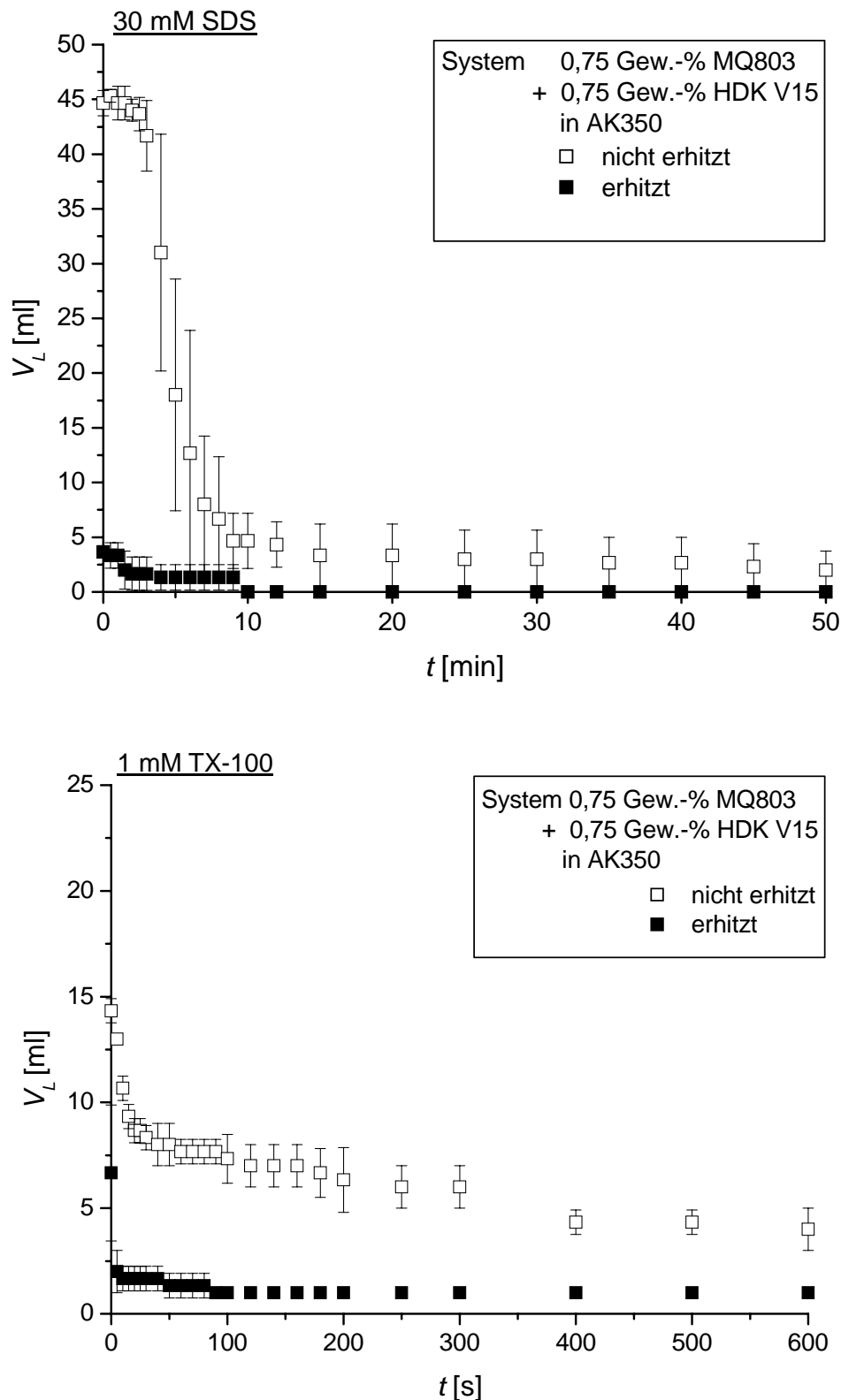


Abb. 5.18: Schaumcharakteristik $V_L(t)$ als Gegenüberstellung von *in situ*-hydrophobiertem und nicht *in situ*-hydrophobiertem Silikonöl-Compound im System 10 ml 30 mM SDS (oben) bzw. 20 ml 1 mM TX-100 (unten); + 0,1 Gew.-% (0,75 Gew.-% HDK V15 mit 0,75 Gew.-% MQ803 in AK350)

5.2 Untersuchungen zur dynamischen Entschäumerdeaktivierung: Sprudelmethode

Exemplarische Untersuchungen zur Entschäumerwirkung bzw. der Entschäumerdeaktivierung wurden anhand des in Kap. 3.3 vorgestellten experimentellen Aufbaus gemäß der sog. Sprudelmethode durchgeführt.

Die Untersuchungen erfolgten an einem geeigneten Modellsystem von jeweils 100 ml 1 mM TX-100-Lösungen in einem graduierten Glaszylinder der Schaumapparatur. Das jeweilige Silikonöl-Compound wurde vorher durch fünfminütiges Rühren mit mittlerer Drehzahlstufe eines Magnetrührers und anschließende Homogenisierung mit einem Stator-Rotor-Homogenisator (*IKA Ultra-Turrax T25 mit S 25 N - 18 G Dispergierwerkzeug*) bei 8000 Upm über ca. 3 – 5 s in die Tensidlösung dispergiert. Die Durchflussrate des Stickstoffvolumenstroms betrug ca. 350 - 370 ml/min.

Bei der Verwendung von Compounds auf der Grundlage des PPMS-Öls APF130 wurde die im Messzylinder befindliche Tensidlösungs-/ Entschäumer-Dispersion zusätzlich noch mit einem Magnetrührer auf mittlerer Drehzahlstufe durchmischt, um ein Absinken der Compound-Tröpfchen wegen ihrer im Vergleich zur Tensidlösung höheren Dichte zu verhindern.

Die Höhe der gebildeten Schaumsäule und somit das Schaumvolumen V_F wurde in regelmäßigen Zeitabständen detektiert.

Beispielhafte $V_F(t)$ -Verläufe werden in Abb. 4.48 und Abb. 4.50 vorgestellt und kurz diskutiert.

Die TX-100-Lösung ohne Zusatz von Silikonöl oder Silikonöl-Compounds erfährt bei der Sprudelmethode ein kontinuierlich wachsendes Schaumvolumen, das schließlich das gesamte Probengefäß ausfüllt und zum Überlaufen bringt.

Der Zusatz von Silikonöl vermindert bereits deutlich die Schaumentwicklung. In nahezu allen Fällen entwickelt sich unmittelbar nach dem Einschalten des Gasstroms ein geringes Schaumvolumen, das maximal ca. 1/3 des Probengefäßes ausfüllt. Im Zuge der weiteren Gaseinleitung erfolgt eine langsame, aber diskontinuierlich und von Probe zu Probe sehr verschieden verlaufende weitere Schaumvolumenzunahme (Abb. 5.19).

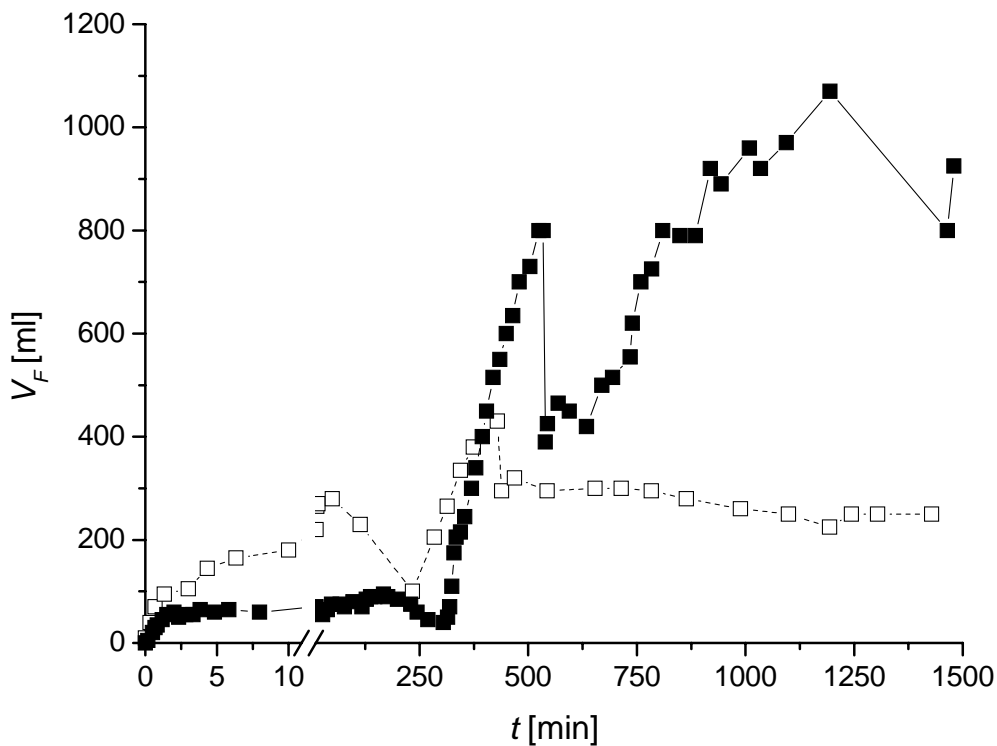


Abb. 5.19: Exemplarische Gegenüberstellung zweier $V_F(t)$ -Verläufe mit 100 ppm PDMS-Öl AK350

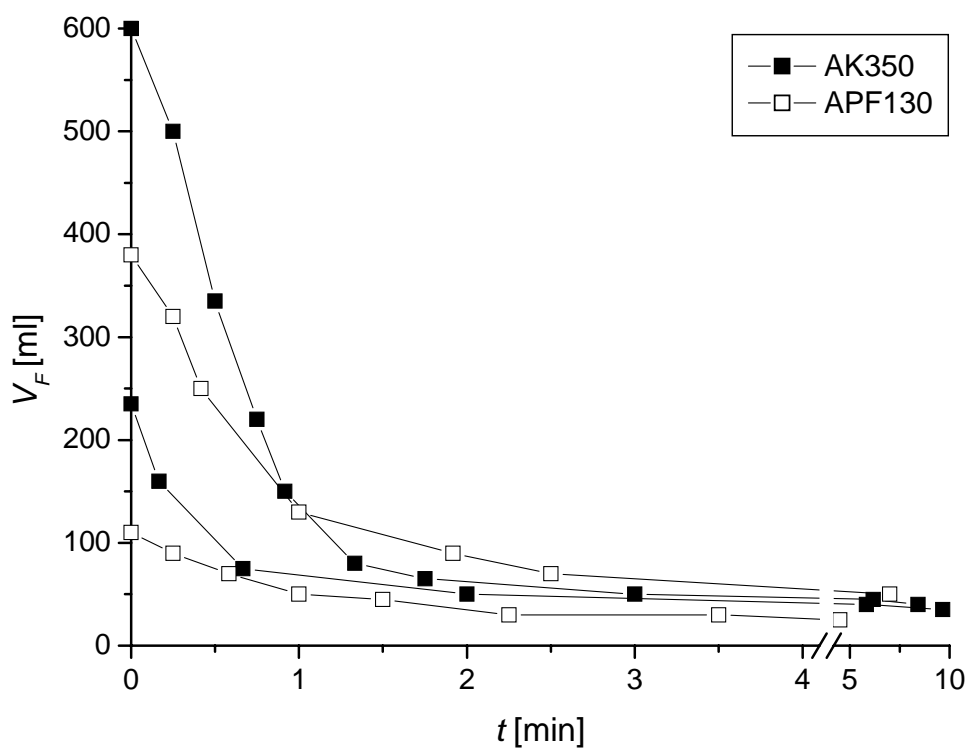


Abb. 5.20: Verlauf des Schaumvolumens V_F nach Abschalten des Gasstroms; Gegenüberstellung von jeweils zwei Proben mit zugegebenem PDMS-Öl AK350 bzw. PPMS-Öl APF130 (Dosierung stets 100 ppm)

Der anfängliche Anstieg der V_F -Werte lässt sich dadurch erklären, dass das System in dieser Phase auf eine Gleichgewichtseinstellung zwischen konstanter Schaumaufbaugeschwindigkeit (reguliert durch den Gasstrom) und Schaumzerstörungsgeschwindigkeit zuläuft.

Die im weiteren Verlauf zu beobachtende, sehr viel langsamer stattfindende Schaumvolumenzunahme hingegen kann mit einer allmählichen Öltröpfchenkoaleszenz begründet werden. Diese sukzessive Verschmelzung dispergierter Öltröpfchen zu größeren Einheiten führt dann zu einer zunehmenden Verschlechterung der Entschäumerwirkung.

Bemerkenswert ist nun die Beobachtung, dass das gebildete Schaumvolumen nach dem Abschalten des Gasstroms schnell völlig verschwindet (Abb. 5.20).

Der Zusatz des Silikonharzes MQ803 zu den Silikonölen verändert das Entschäumungsverhalten nicht wesentlich (Abb. 5.21).

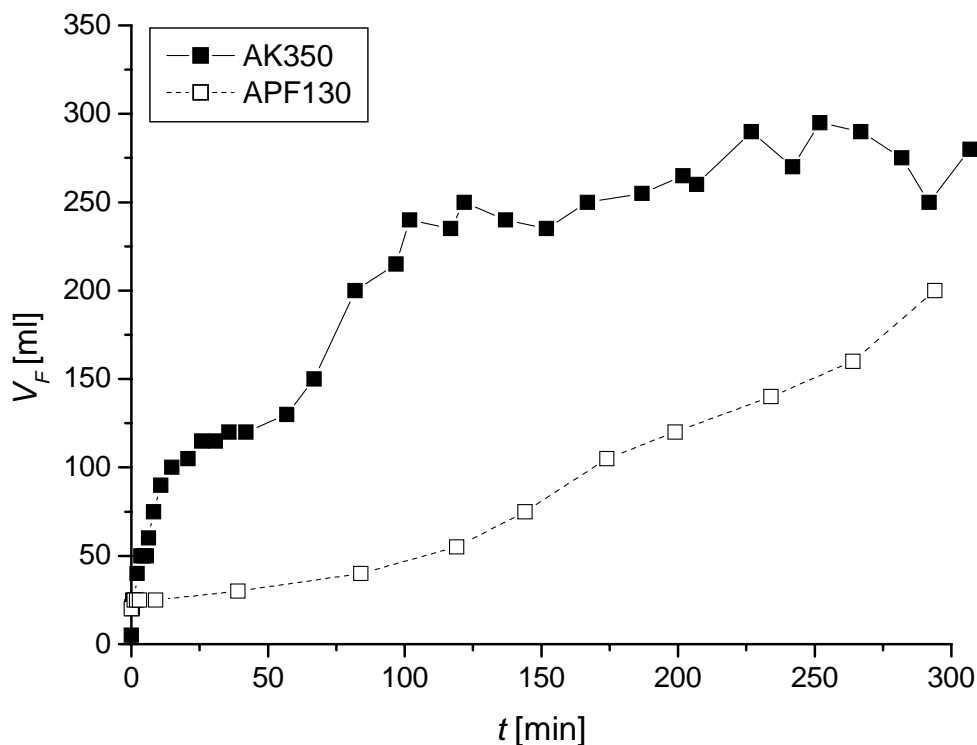


Abb. 5.21: $V_F(t)$ -Verläufe mit 100 ppm PDMS-Öl AK350 + 5 Gew.-% MQ803 (■) bzw. PPMS-Öl APF130 + 5 Gew.-% MQ803 (□)

Völlig anders entwickelt sich das Schaumvolumen in Gegenwart von Kieselsäure-Partikeln. In allen untersuchten Fällen beginnt die Schaumbildung erst nach einer Induktionszeit (siehe exemplarisch Abb. 5.22). Man findet allerdings für diese Zeit enorm unterschiedliche Werte (Tab. 5.10, S. 103). Danach erfolgt eine kontinuierliche Schaumvolumenzunahme über einen Zeitraum von etwa 500 min.

Interessant ist der Befund, dass das Abklingverhalten der Schaumhöhe nach Abschalten des Gasflusses hier (Abb. 5.23) jedoch im gleichen Zeitrahmen und nach einer gut vergleichbaren Charakteristik wie für die reinen Silikonöle verläuft. Dies zeigt, dass die Entschäumungsfähigkeit des Silikonöl-Compounds nach erfolgter Deaktivierung auf das Niveau eines reinen Silikonöls abgesunken ist.

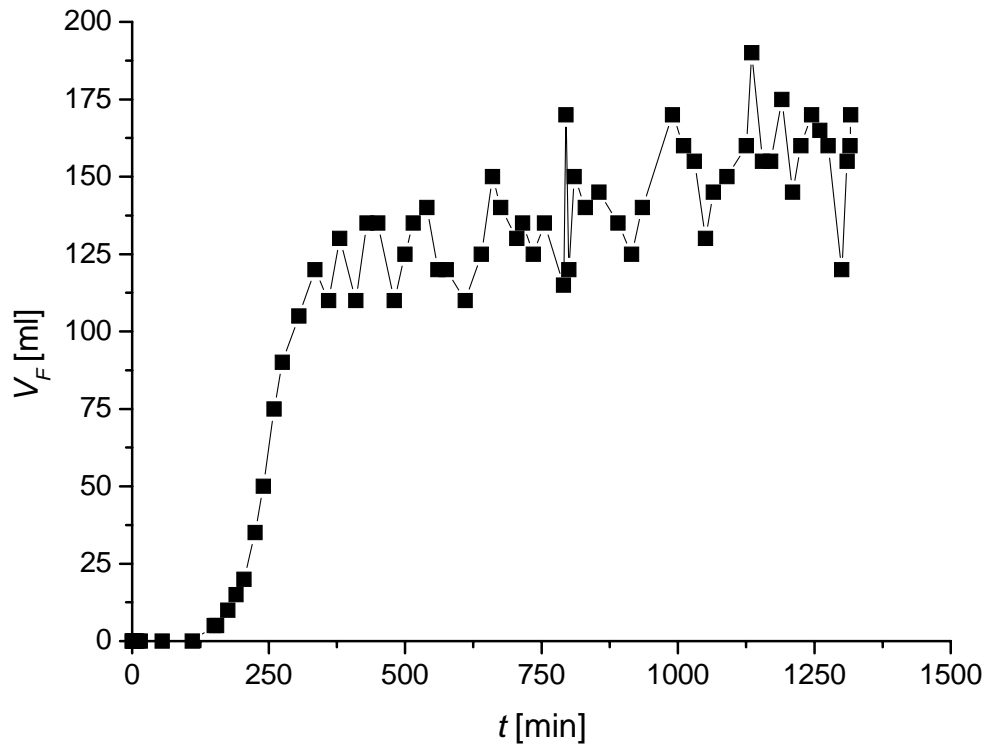


Abb. 5.22: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (APF130 + 5 Gew.-% HDK H15)

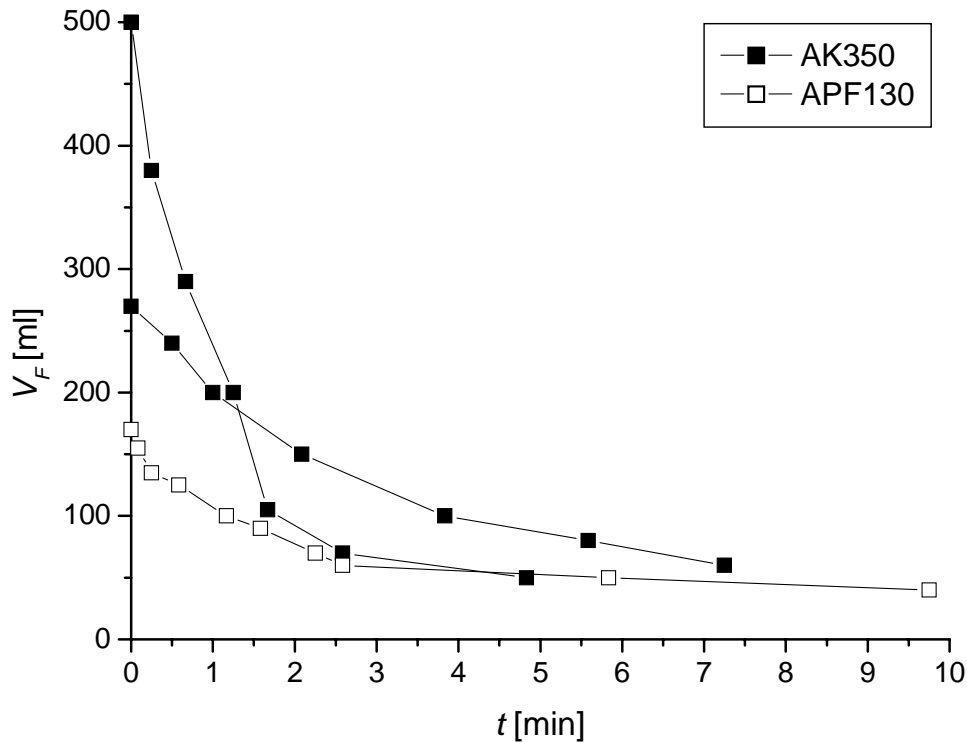


Abb. 5.23: Vergleich der $V_F(t)$ -Verläufe nach Abschalten des Gasstroms im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (Öl + 5 Gew.-% HDK H15);

Einer der Kernpunkte der Beobachtungen im Rahmen der Schaumexperimente nach der beschriebenen Methode ist die Tatsache, dass im Laufe fortwährender Gasdurchleitung und mithin andauernder mehr oder minder ausgeprägter Schaumunterdrückung eine zunehmende Trübung der schäumenden Lösung beobachtet werden kann.

In Abb. 5.24 ist dieser Umstand beispielhaft dokumentiert. Die Trübung wird dabei ausgedrückt durch die Extinktion E einer Probe der schäumenden Flotte bei einer Wellenlänge von $\lambda = 380$ nm, gemessen an einem *Perkin Elmer Lambda 19*-UV/ VIS-Spektrometer

Dabei kann deutlich erkannt werden, dass der Verlust der schaumunterdrückenden Wirkung des untersuchten Silikonöl-Compounds ab ca. $t = 2000$ min koinzidiert mit einer schlagartigen Zunahme der Trübung der Lösung.

Besonders interessant ist das Verhalten des Schaumes beim kurzzeitigen Abschalten des Luftstromes. Der Schaum zerfällt in wenigen Minuten vollständig, bildet sich aber nach dem Wiedereinschalten in nahezu der gleichen Zeit (ca. 200 – 300 min) wie beim reinen Öl wieder neu bis genau zur gleichen Höhe wie vor dem Abschalten auf. Dies bedeutet, dass die Schaumgleichgewichtseinstellung schnell erfolgt. Die langsame Zunahme der Schaumhöhe ist ausschließlich auf Veränderungen der entschäumenden Spezies zurückzuführen.

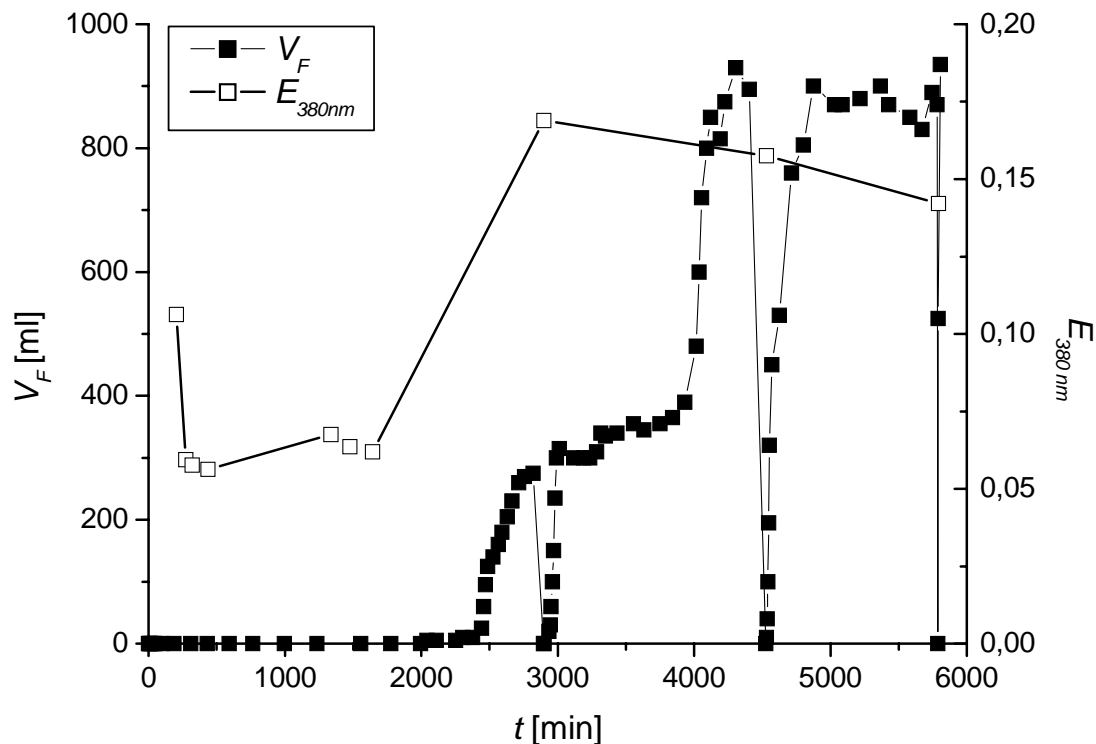


Abb. 5.24: $V_F(t)$ - und $E_{380nm}(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (AK350 + 5 Gew.-% HDK H15). Bei 3000 min und bei 4500 min wurde der Luftstrom jeweils kurz unterbrochen.

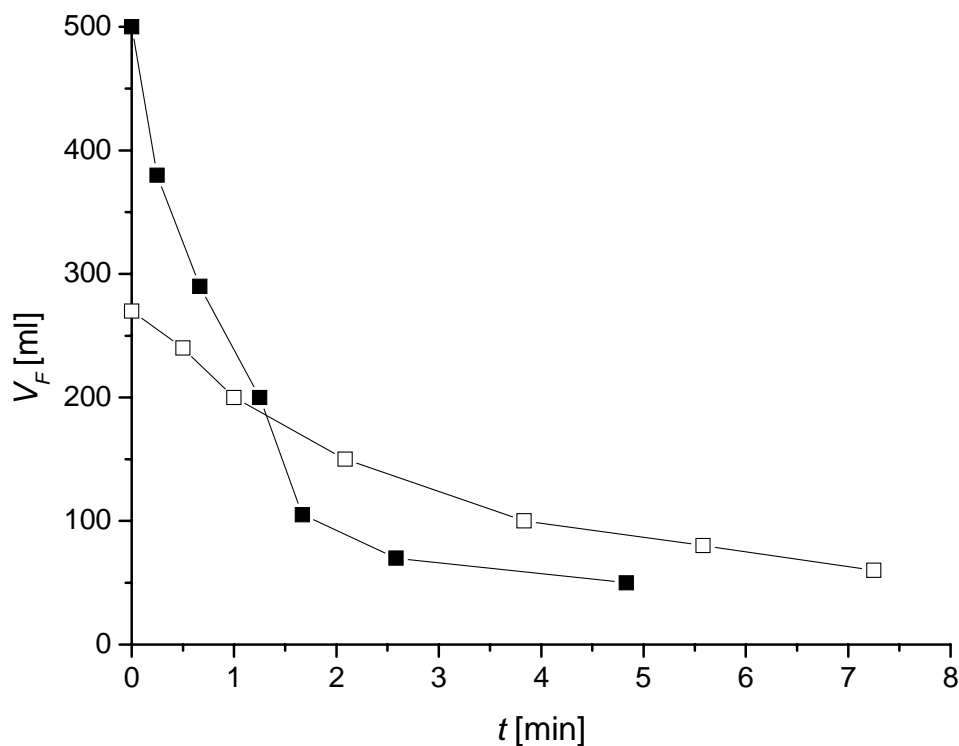


Abb. 5.25: $V_F(t)$ -Verläufe zweier Proben im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (AK350 + 5 Gew.-% HDK H15)

Die Schaumzerfallsstruktur nach Beendigung des Gaszuflusses unterscheidet sich wiederum nicht wesentlich von derjenigen des reinen Öls (Abb. 5.25). Dies belegt erneut, dass das Silikonöl-Compound zu diesem Zeitpunkt wieder eine schaumzerstörende Wirkung hat, die quasi derjenigen reinen Silikonöls entspricht.

Tatsächlich wird mit dem Verlust der Entschäumerwirkung in Silikonöl-Compounds oftmals die Bildung mit bloßem Auge sichtbarer Aggregate von Durchmessern bis zu ca. $d = 4$ mm (Abb. 5.26) und in Einzelfällen sogar die Ausbildung stark opaker, großer Öltropfen (Abb. 5.27) beobachtet.



Abb. 5.26: Darstellung eines Aggregats, das sich im Zuge fortwährender Entschäumung im schäumenden Medium gebildet hat. System: 1 mM TX-100 + (AK350 + 5 Gew.-% HDK H15)



Abb. 5.27: Darstellung eines opaken Öltropfens, der sich im Zuge fortwährender Entschäumung im schäumenden Medium gebildet hat. System: 1 mM TX-100 + (AK350 + 5 Gew.-% HDK H15)

Aus den Ergebnissen ist zu schließen, dass beim Einblasen des Gases durch die entstehende Scherströmung orthokinetische Koaleszenz^[164] der mit Silikonöl behandelten SiO₂-Partikel erfolgt. Die Anzahl der dispergierten Partikel wird hierdurch verringert.

Um diese Annahme zu prüfen, wurde eine Lösung von 100 ml 1 mM TX-100 mit 100 ppm (AK350 + 5 Gew.-% HDK V15) vor Start des Sprudelexperiments zehn Tage ohne Schaumbildung in der Volumenphase gerührt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Trübung kontinuierlich während des Rührens ansteigt (Abb. 5.28). Diese Lösung zeigt dann im Gegensatz zu allen vorher nicht gerührten Proben eine Schaumentwicklung bereits beim Beginn der Gaseinleitung.

Die demonstrierte Zunahme der Streuung beweist, dass auch im schaumfreien System durch Scherung Koaleszenz eintreten muss.

Weitere $V_F(t)$ -Verläufe für diverse Silikonöle bzw. Silikonöl-Compounds sind dem Anhang (Kap. 14.3) zu entnehmen.

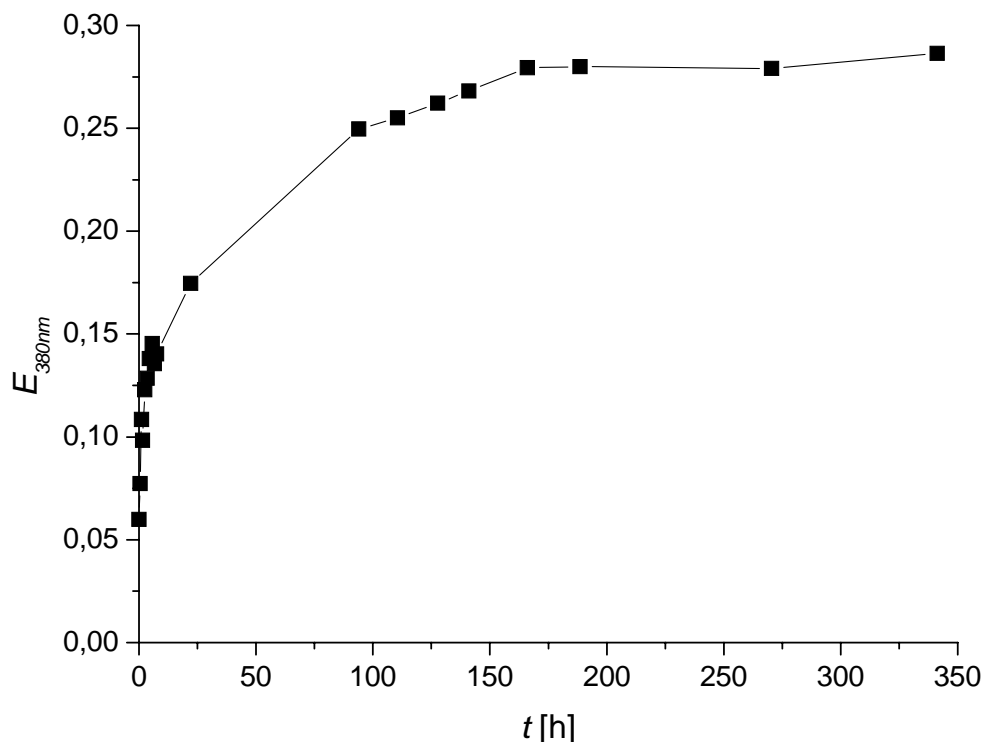


Abb. 5.28: Zunahme der Trübung (Extinktion bei $\lambda = 380$ nm) in einem Silikonöl-Compound infolge 14-tägigen Rührens ohne Schaumbildung;
System: 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (AK350 + 5 Gew.-% HDK V15)

Tab. 5.10 resümiert die Befunde aus den Schaumtests gemäß der Sprudelmethode. Dabei werden folgende Kriterien bewertet:

- initiale Schaumunterdrückung, d.h. wird die Schaumbildung von $t = 0$ min an vollständig unterdrückt
- t_{deakt} : Zeitpunkt zu dem infolge eines Nachlassens der schaumzerstörenden Wirkung gilt: $V_F > 0$ ml
- Trübung, d.h. findet im Laufe des Experiments eine Trübung der schäumenden Flotte statt
- Agglomeratbildung, d.h. können im Versuchsverlauf Agglomerate oder opake Tröpfchen gemäß Abb. 5.26 oder Abb. 5.27 beobachtet werden

	initiale Schaum- unterdrückung	t_{deakt} [min]	Trübung	Aggregatbildung
PDMS-System				
reines Öl	–	---	+	–
5 Gew.-% HDK V15 (ΔT)	+	250 – 400	+	+
5 Gew.-% HDK H15 (ΔT)	+	650 – 7500	+	+
5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	–	---	+	*)
5 Gew.-% HDK V15 + 5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	+	700 – 1000	+	+
5 Gew.-% HDK H15 + 5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	+	600 – 950	+	+
PPMS-System				
reines Öl	–	---	+	–
5 Gew.-% HDK V15 (ΔT)	+	300 – 600	+	+
5 Gew.-% HDK H15 (ΔT)	+	90 – 130	+	+
5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	–	---	+	+
5 Gew.-% HDK V15 + 5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	+	30 – 150	+	+
5 Gew.-% HDK H15 + 5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	+	400 – 600	+	+

*) nicht eindeutig zu bestimmen

Tab. 5.10: Zusammenfassung der Befunde aus den Schaumtests nach der Sprudelmethode im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm des jeweiligen Öls bzw. Compounds

Der Übersicht können vor allem zwei wesentliche Merkmale entnommen werden. Zum einen verursachen sämtliche Öle bzw. Öl-Compounds im Laufe der jeweiligen Versuche eine Trübung der schäumenden Flotte. Demnach ist dieses Phänomen also nicht auf z.B. die Freisetzung von silikatischen Füllstoffen aus den Compounds zurückzuführen.

Zum anderen wird aber eine Aggregatbildung ausschließlich in Silikonöl-Compounds, nicht jedoch in den reinen Silikonölen beobachtet. Die Aggregatbildung ist daher im Gegensatz zur Trübung als ein Indiz für eine Veränderung der Compoundzusammensetzung, die mutmaßlich mit einer verringerten Schaumzerstörung einhergeht, zu werten.

Weiterhin wird initial die Schaumbildung immer dann vollständig unterdrückt, wenn im Silikonöl-Compound Kieselsäurepartikel zugegen sind.

Die im Zuge der Sprudelexperimente gemachte Beobachtung einer Agglomeratbildung in allen Compoundsystemen muss in Zusammenhang gestellt werden mit den in der Literatur diskutierten Mechanismen der Entschäumerdeaktivierung (Kap. 2.3.1.5).

Somit deuten die in Abb. 5.26 und Abb. 5.27 dokumentierten Phänomene darauf hin, dass in den vorliegenden Systemen die Ausbildung mit Kieselsäure angereicherter (*silica-enriched*) Öltröpfchen im Zuge der Entschäumeraktivität vonstatten geht. Durch eine solche Disproportionierung eines ursprünglich wirksamen Antischaumagenses in zwei lediglich schwach entschäumende Spezies (Öl mit wenig bis keinem Füllstoff und Öl mit sehr hohen Füllstoffanteilen) verlieren die Compounds ihre originäre Wirksamkeit.

Interessant ist die Bedeutung der abrupten und starken Trübungszunahme im zeitlichen Bereich der durch Schaumbildung bestimmbaren Entschäumerdeaktivierung. Dieser Befund konkretisiert die Ausführungen in der wissenschaftlichen Literatur, die keine Aussage über die genaue Natur der Trübungszunahme treffen.^[28] Weiterhin muss die Behauptung von *Kulkarni et al.*, dass eine Trübungszunahme nur dann beobachtet werden kann, wenn eine Schaumzerstörung auch tatsächlich stattfindet, als widerlegt bewertet werden. Es konnte nämlich in mehreren Fällen demonstriert werden, dass alleine das Rühren sowohl reiner Silikonöle oder Dispersionen von Silikonöl-Compounds in Tensidlösungen auch ohne Lufteintrag einen starken, kontinuierlichen Trübungszuwachs des Gesamtsystems offenbart; indes wurde die Ausbildung von mit bloßem Auge sichtbaren Agglomeraten bei ausbleibender Entschäumungsaktivität nie beobachtet.

5.3 Zusammenfassung

Es wurde gefunden, dass sich beim Zusatz von Silikonölen das Auslaufverhalten von Tensidschäumen nicht signifikant verändert. Die Schaumstabilitäten, charakterisiert durch die Anfangsschaumvolumina sowie die Schaumlebensdauern, werden durch die Gegenwart dispergierter Öle nur wenig verringert. Der Schaumzerfall wird erst ab einer Mindestkonzentration an Silikonöl gering beschleunigt. Die Viskosität sowie die chemische Struktur der Silikonöle stellen keine signifikanten Parameter der Entschäumung dar.

Der Zusatz von Silikonharz beeinflusst die Wirkung der Silikonöle kaum. Die Zugabe hydrophiler Kieselsäurepartikel ist ebenfalls nicht geeignet, die Stabilität der Schäume deutlich zu verringern. Im Gegensatz dazu wirken originär hydrophobe SiO_2 -Partikel entschäumungsfördernd: Anfangsluftvolumen und Schaumhalbwertszeit werden deutlich reduziert. Wenn man jedoch die Dispersion unwirksamer hydrophiler SiO_2 -Partikel in Silikonöl *in situ* längere Zeit aktivatorvermittelt auf 160 °C erhitzt, werden die Kieselsäurepartikel hydrophobiert und wirken mithin stärker schaumzerstörend.

Keine Erhöhung der Wirksamkeit wird festgestellt, wenn Silikonharz und Kieselsäurepartikel gemeinsam *ohne* thermische Behandlung im Silikonöl dispergiert sind. Nach mehrstündigem aktivatorvermitteltem Erhitzen tritt aber eine enorme Wirkungssteigerung ein. Synergistische Effekte wurden herausgestellt.

Die Schaumzerfallskurven nähern sich in Gegenwart entschäumender Komponenten der sigmoiden Form des NaCap-Systems an. Für die hochwirksamen Systeme wird aber oft gar kein Anfangsschaumvolumen mehr detektiert.

Vergleichend wurden Messungen durchgeführt, bei denen der Schaum durch kontinuierliches Einblasen von Gas durch eine Glasfritte in Tensidlösung erzeugt wurde.

Das stationäre Schaumvolumen wird bei Ölzusatz nach kurzer Durchflusszeit erreicht. Bei weiterem Gaseintrag nimmt das Schaumvolumen sehr langsam aber stetig zu. Dieser Effekt wird auf die orthokinetische Koagulation von Öltröpfchen zurückgeführt.

Die Gegenwart entschäumungsfördernder Partikel im Silikonöl verhindert anfangs vollständig die Schaumentstehung. Nach langer Einwirkungszeit beginnt sich jedoch langsam ein Schaumvolumen auszubilden. Die Entschäumungswirkung entspricht letztendlich wieder der von Ölen ohne Partikelzusatz. Es konnte gezeigt werden, dass die im Öl implementierten SiO_2 -Partikel durch Koagulation zu größeren Aggregaten oder durch Anreicherung in Silikonöltröpfchen deaktiviert werden. Dies ist auch die Ursache für die zeitlich begrenzte Wirksamkeit von kommerziellen Entschäumersystemen.

6 Untersuchungen an silikonöltreichen Gelen als Modellsystem für die Grenzfläche Silikonöl/ Wasser

Es ist bekannt, dass unter Anwendung spezieller experimenteller Techniken Gele im Sinne von hochkonzentrierten Emulsionen (*high internal phase ratio emulsions*, *HIPRE*, *biliquid foams*) hergestellt werden können, deren diskontinuierliche Phase einen Massenanteil von bis zu 99,7 Gew.-% aufweist: zum einen kohlenwasserstoffreiche Gele^[37, 165-167], zum anderen wasserreiche Systeme^[101-103], wobei sich deren jeweilige mikroskopische Struktur als ein schaumartiges Raumnetz beschreiben lässt.

Auf der Grundlage dieser Arbeiten sollte versucht werden, eine Charakterisierung derartiger *biliquid foams* mit darin als diskontinuierliche Phase implementierten Silikonölen durchzuführen.

Die Methode der Gelherstellung ist in Kap. 3.4.1 geschildert.

Das Phasenverhalten von hochkonzentrierten Emulsionen wird im Folgenden als ein Stabilitätskriterium solcher Systeme gewertet. Die Sättigungspunkte der Gele, die sich dadurch auszeichnen, dass eine weitere Zugabe der Ölphase in der Ausbildung eines Überstandes an Öl resultiert, werden quantifiziert durch das dort herrschende Massenverhältnis M_{sat}

$$M_{sat} = \frac{m_1}{m_2} \quad (6.1)$$

m_1 : Masse der Ölphase, d.h. der die diskontinuierliche Phase konstituierenden Komponente

m_2 : Masse der wässrigen Tensidphase, d.h. der die kontinuierliche Phase konstituierenden Komponente

Die Auftragung von M_{sat} gegen die Tensidkonzentration in der wässrigen Phase liefert dann die zu diskutierenden Phasendiagramme.

Bei der Herstellung der einzelnen Gele gemäß dem beschriebenen Procedere ist darauf zu achten, dass die jeweils vorgelegte Menge an Tensidlösung gleich groß ist. Die erzielbare Sättigungsrelation M_{sat} ist abhängig von der Einwaage der wässrigen Phase (Abb. 6.1). Erst ab einer Einwaage von etwa 100 mg der wässrigen Phase kann die Bildung eines silikonöltreichen Gels erzielt werden. Der Sättigungswert M_{sat} erreicht etwa ab 300 mg einen konstanten Plateauwert. Im Interesse eines ökonomischen Materialeinsatzes mit Blick auf die einzusetzenden Ölmengen wurden jedoch stets Einwaagen von $m_2 = \text{ca. } 150 \text{ bis } 200 \text{ mg}$ gewählt. Entsprechend wurde den erhaltenen M_{sat} -Werten ein experimenteller Fehler von 10 % zugeordnet.

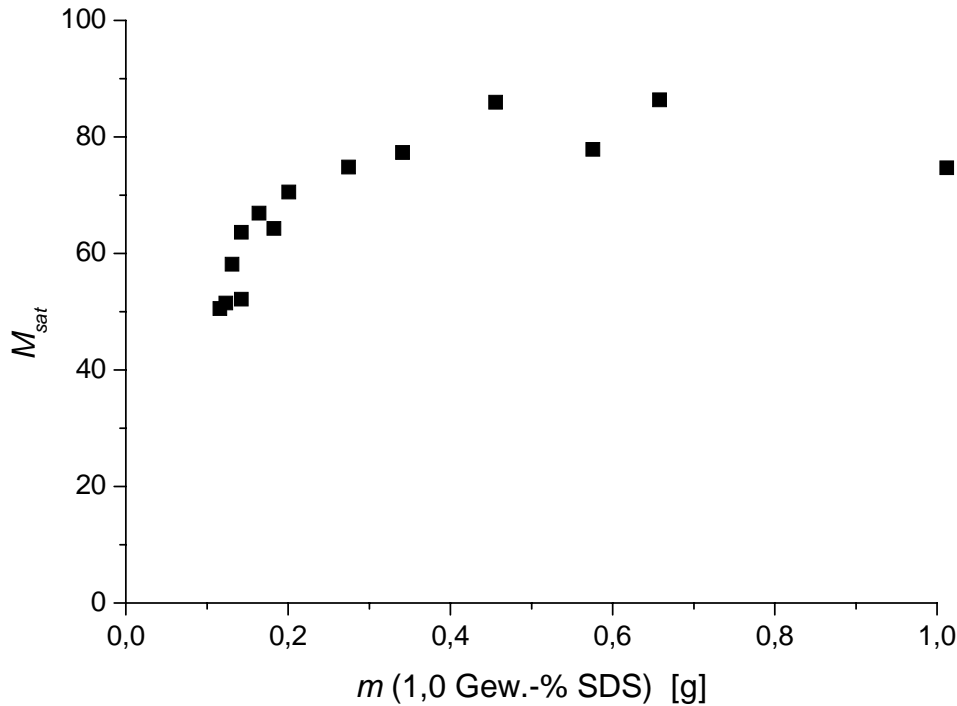


Abb. 6.1: Abhängigkeit der M_{sat} -Werte von der Einwaagemenge der Tensidlösung m_2 im System AK10/Wasser/ 1,0 Gew.-% SDS

6.1 Phasenverhalten reiner Silikonöle

6.1.1 Grundlegende Charakterisierung

Die typische Charakteristik von Phasendiagrammen silikonölreicher Gele geht aus Abb. 6.2 hervor. Dabei treten mehrere kennzeichnende Merkmale auf, die in dieser Form bei allen gelbildenden Systemen zu beobachten sind. So ist die maximale Aufnahmefähigkeit des Gels für Silikonöl (ausgedrückt durch M_{sat}) eine mit zunehmender Tensidkonzentration c_T steigende Kenngröße. Oberhalb einer gewissen tensidabhängigen Grenzkonzentration der aufzuschäumenden Tensidlösung fallen die erzielbaren Werte für M_{sat} hingegen bei weiter zunehmender Tensidkonzentration wieder ab.

Die mathematische Gesetzmäßigkeit, der die Abhängigkeit $M_{sat}(c_T)$ folgt, wird in der doppelt logarithmischen Auftragung deutlich erkennbar (Abb. 6.2 unten). Der lineare Zusammenhang zwischen $\log_{10}(M_{sat})$ und $\log_{10}(c_T)$ bis zu dem besagten Grenzwert für c_T weist dabei durchgängig eine Steigung von $m \approx 0,5$ auf (durchgezogene Linie).

Der Pfeil in Abb. 6.2 oben kennzeichnet den maximalen Wert für c_T , der in der linearen Anpassung gemäß Abb. 6.2 unten berücksichtigt wurde. Exemplarisch sind in Abb. 6.2 die Fehlerbalken unter der Annahme eines experimentellen Fehlers bei der Bestimmung von M_{sat} von 10 % eingezeichnet.

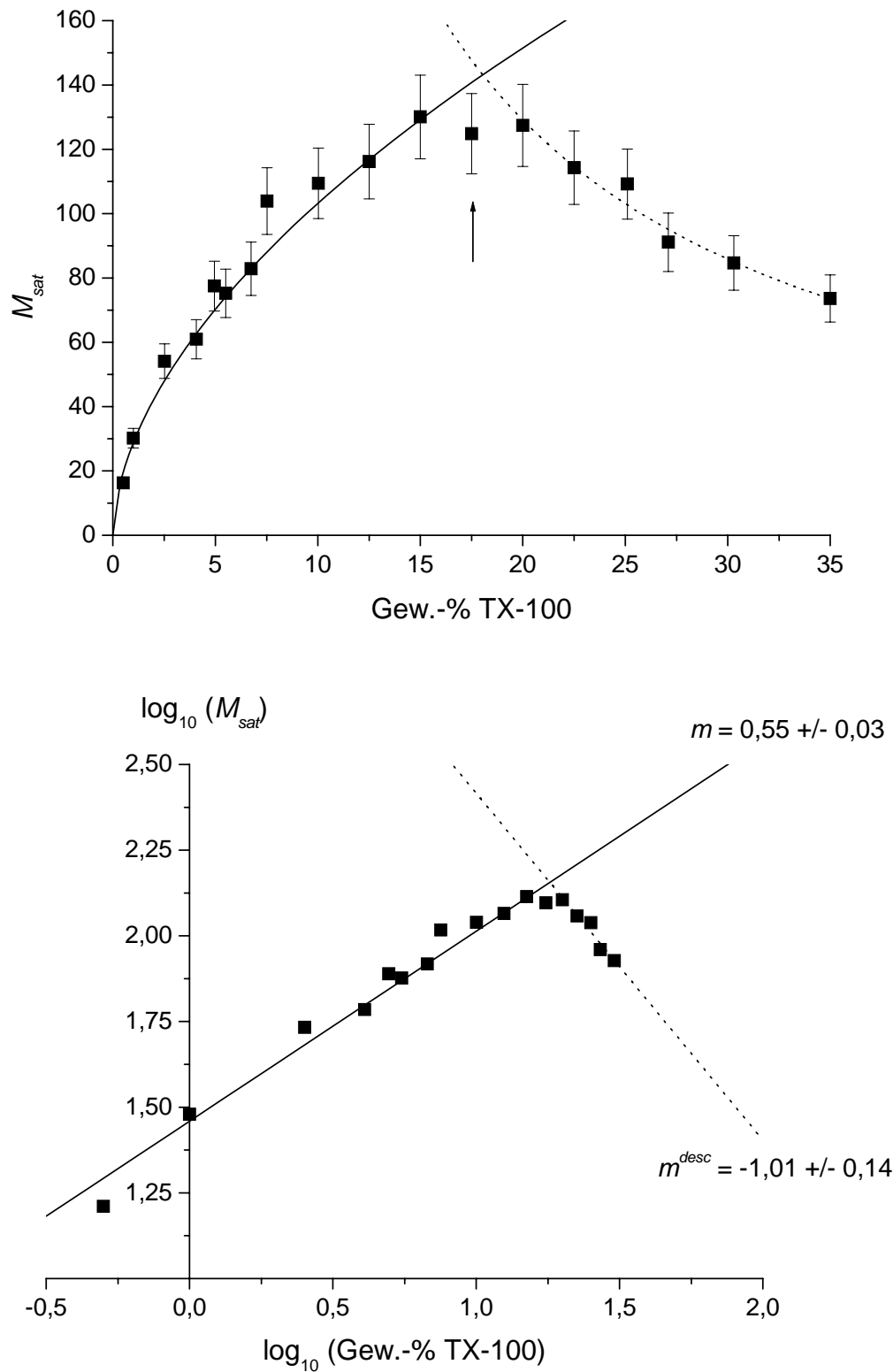


Abb. 6.2: Phasendiagramm des Gelsystems **PDMS-Öl AK5/ Wasser/ TX-100**, lineare (oben) und doppelt logarithmische Auftragung (unten)

Im Gegensatz zu den früher untersuchten kohlenwasserstoffreichen Gelen mit *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan usw. findet man bei manchen silikonöltreichen Systemen, dass die Kurve in der doppelt logarithmischen Auftragung im aufsteigenden Ast aus zwei linearen Teilbereichen mit etwas unterschiedlicher Steigung besteht. Diese eher geringen Abweichungen von der Linearität wurden nicht näher untersucht und sind in Tab. 6.1 nur zur Dokumentation angegeben. Bei linearer Anpassung mit einer Geraden über beide Bereiche bleibt aber die mittlere Steigung mit dem Wert 0,5 erhalten.

Die aus den doppelt logarithmischen Auftragungen von Abb. 6.2 – Abb. 6.5 erhaltenen Steigungswerte für die angeglichenen Geraden sowie die Tensidkonzentrationen c_T^{trans} bei denen ein Übergang zwischen zwei linearen Teilbereichen erkennbar wird, sind in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Tensid	Öl	m	m'	m''	c_T^{trans} [Gew.-%]
SDS $c_T^{max} \approx 15$ Gew.-%	AK5	$0,45 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,07$	$0,30 \pm 0,04$	ca. 1,2
	AK10	$0,51 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,01$	ca. 8,8
	APF130	$0,47 \pm 0,03$	$0,58 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,03$	ca. 3,6
TX-100 $c_T^{max} \approx 18$ Gew.-%	AK5	$0,55 \pm 0,03$			

Tab. 6.1: Zusammenfassung der aus der doppelt logarithmischen Auftragung erhaltenen Geradensteigungen

Hervorzuheben ist die Tatsache, dass die Tensidkonzentrationen in Wasser bei denen die maximalen Schaumvolumina in Öl erreicht werden, nicht von der Art des Öls abhängen und sogar gut mit den Werten bei den kohlenwasserstoffreichen Gelen übereinstimmen.^[37]

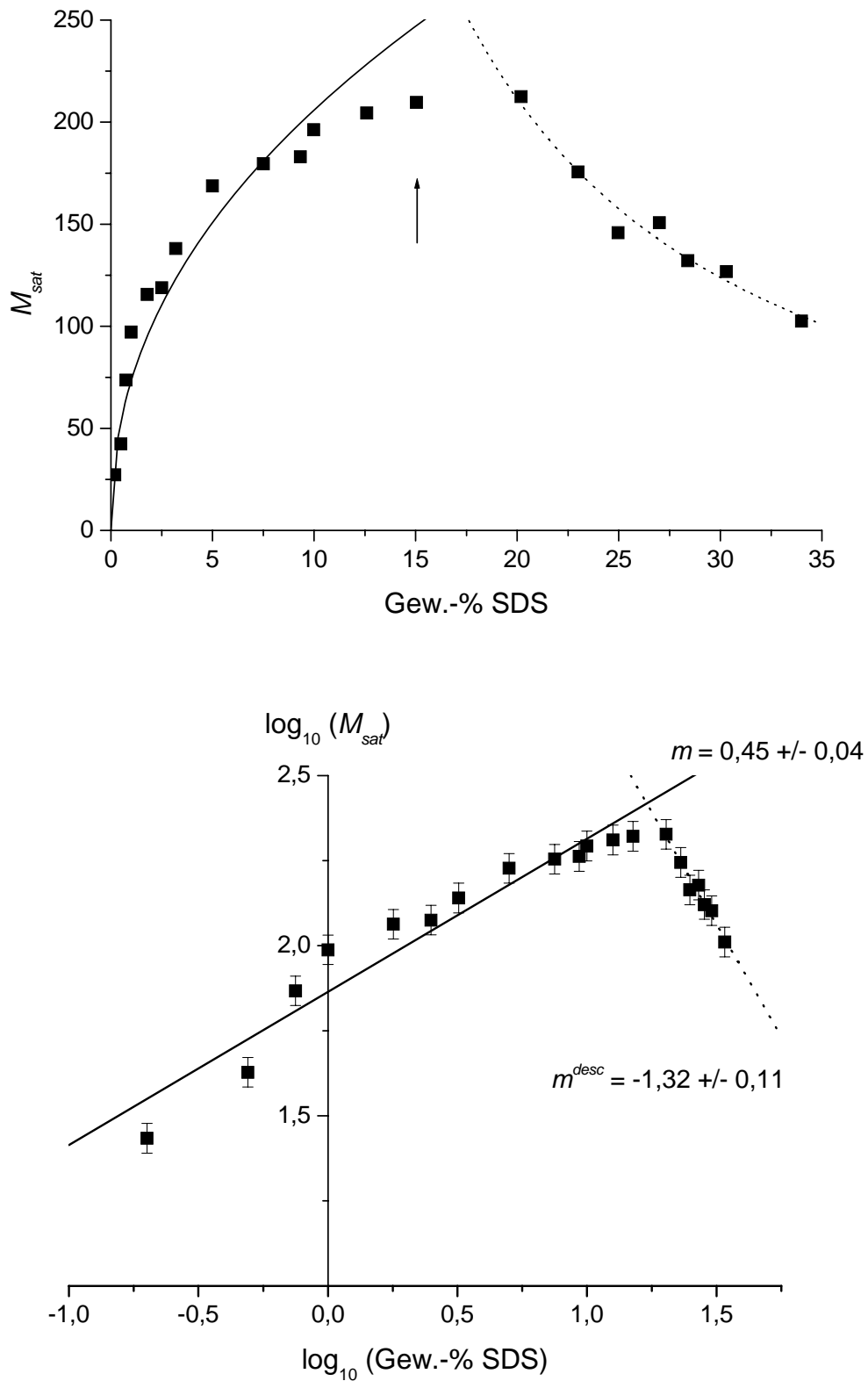


Abb. 6.3: Phasendiagramm des Gelsystems **PDMS-Öl AK5/ Wasser/ SDS**, lineare (oben) und doppelt logarithmische Auftragung (unten)

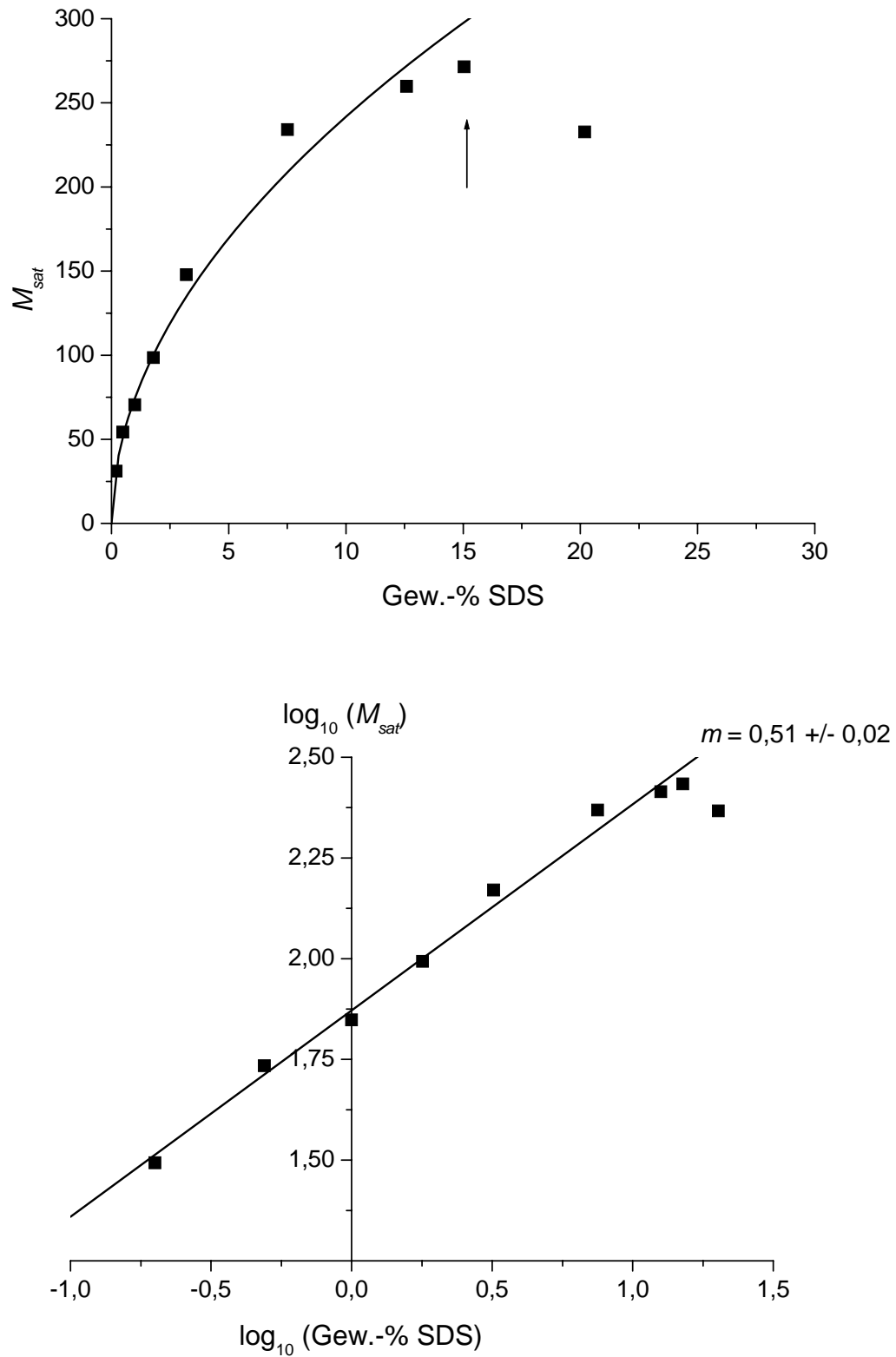


Abb. 6.4: Phasendiagramm des Gelsystems **PDMS-Öl AK10/ Wasser/ SDS**, lineare (oben) und doppelt logarithmische Auftragung (unten)

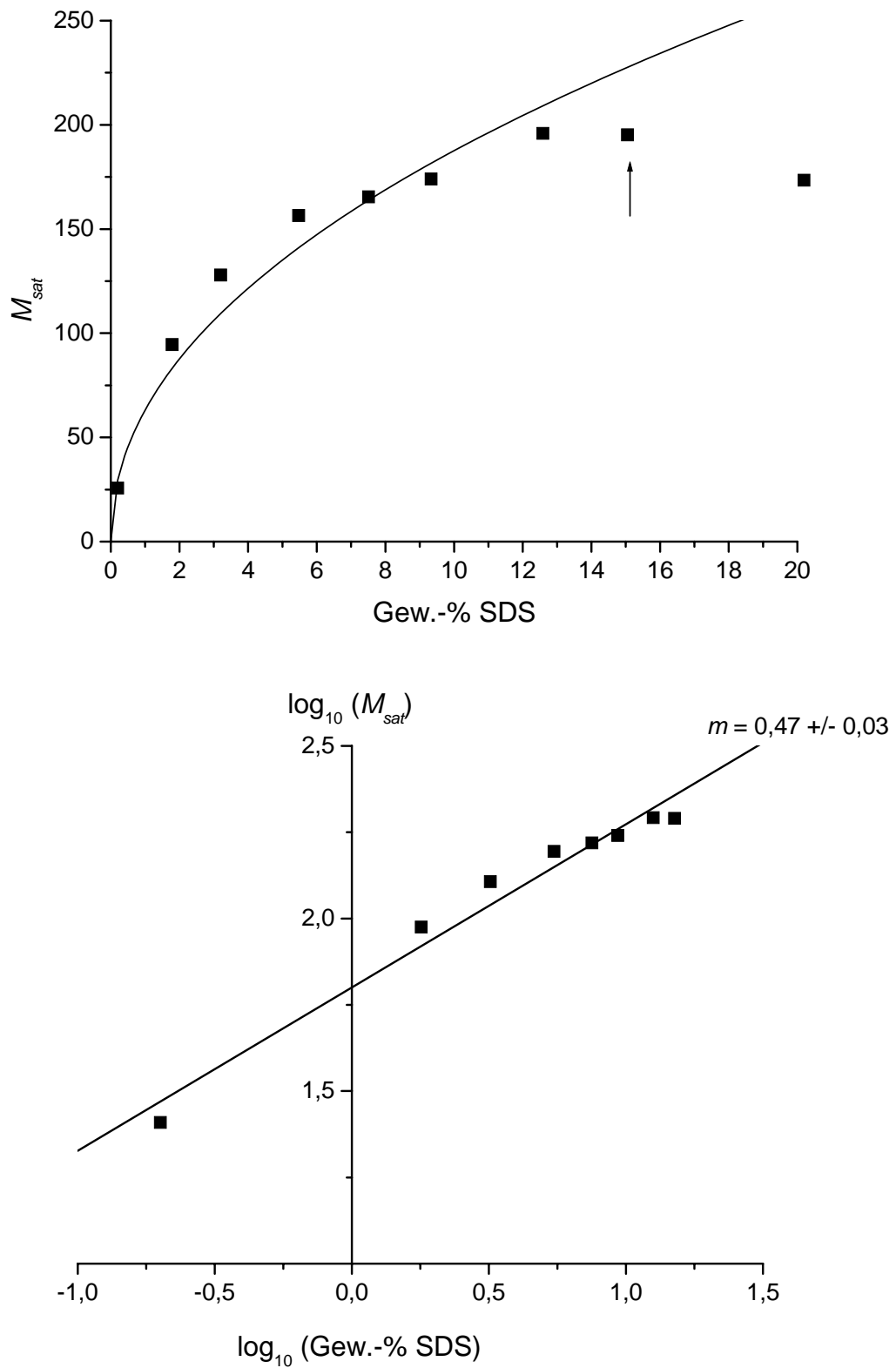


Abb. 6.5: Phasendiagramm des Gelsystems **PPMS-Öl APF130/ Wasser/ SDS**, lineare (oben) und doppelt logarithmische Auftragung (unten)

Auf der Grundlage der Werte für m aus Tab. 6.1 kann mithin zwischen der kleinsten untersuchten Tensidkonzentration und einem vom jeweiligen Tensid abhängigen maximalen Wert für c_T^{max} eine Relation zwischen M_{sat} und c_T der Form

$$M_{sat} = C\sqrt{c_T} \quad (6.2)$$

C : systemabhängige Konstante

formuliert werden.

Diese Quadratwurzelgesetzmäßigkeit entspricht den Befunden, die in einer vorangegangenen Arbeit bereits für eine Vielzahl von kohlwasserstoffreichen Gelen erarbeitet wurden.^[37]

Somit kann die Gültigkeit von Gl. (6.2) von den Kohlenwasserstoffen auf die strukturell unverwandten Silikonöle erweitert werden.

6.1.2 Phasenverhalten für $c_T > c_T^{max}$

Der bislang unerforschte, bei Tensidkonzentrationen $c_T > c_T^{max}$ zu beobachtende absteigende Zweig von $M_{sat}(c_T)$ wurde erstmals einer detaillierten Untersuchung unterzogen.

Dabei ist zu beachten, dass sich die maximale Löslichkeit von SDS in Wasser auf ca. 15 Gew.-% beläuft. Um konzentriertere SDS-Lösungen einzusetzen, wurden diese unmittelbar vor deren Verwendung auf max. 35 °C erwärmt bis sich das SDS vollständig gelöst hatte.

Den vorangegangenen Phasendiagrammen aus Abb. 6.2 und Abb. 6.3 ist bereits, gekennzeichnet durch die Steigung m^{desc} , zu entnehmen, dass in der doppelt logarithmischen Auftragung die Abnahme von M_{sat} bei steigendem c_T einer linearen Gesetzmäßigkeit folgt. Auch das System n -Heptan/ Wasser/ TX-100, das untersucht wurde, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf ein alternatives Ölsystem zu bewerten, zeigt dieses Verhalten (Abb. 6.6).

Die aus der doppelt logarithmischen Auftragung erhaltenen Steigungen belaufen sich auf:

	AK5/ Wasser/ SDS	AK5/ Wasser/ TX-100	n -Heptan/ Wasser/ TX-100
m^{desc}	$-1,32 \pm 0,11$	$-1,01 \pm 0,14$	$-1,44 \pm 0,13$

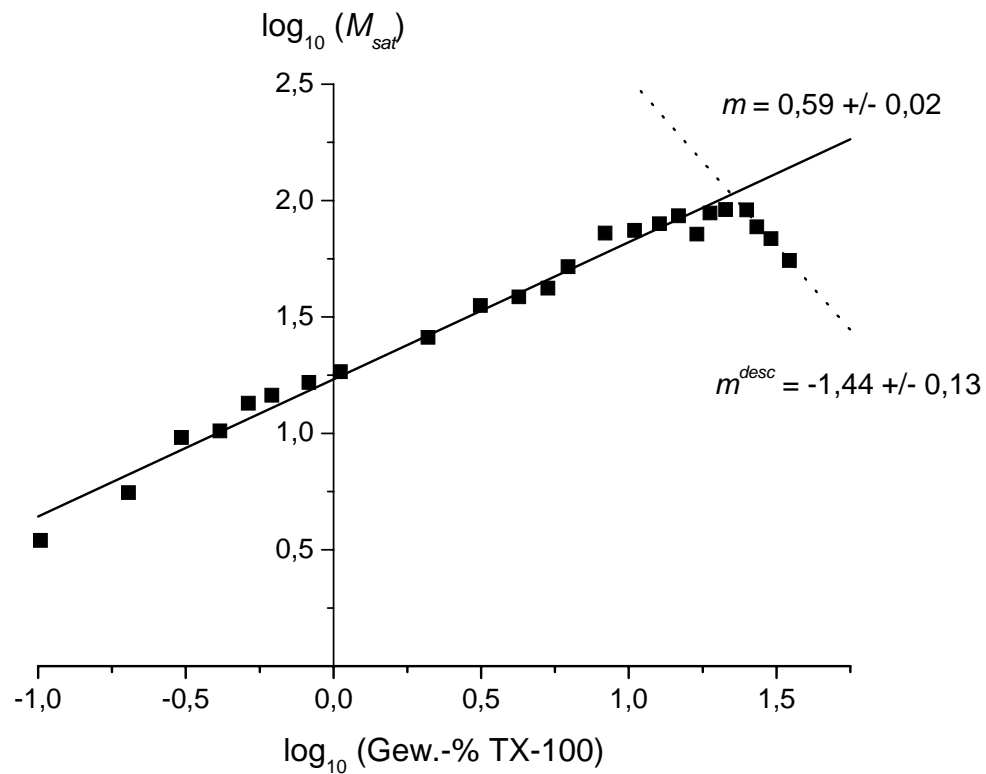


Abb. 6.6: Phasendiagramm des Gelsystems *n*-Heptan/ Wasser/ TX-100, doppelt logarithmische Auftragung

Zum Zwecke eines weiterführenden Verständnisses erfolgte eine Analyse ausgewählter gesättigter Gele dergestalt, dass die im *gesamten* Gelsystem enthaltenen Anteile an Öl bzw. Wasser als Funktion des Anteils an *reinem* Tensid im Gel, respektive der Wassergehalt im Gesamtsystem als Funktion des Ölgehalts im *gesamten* Gel aufgetragen wurde (Abb. 6.8 – Abb. 6.10). Diese Gegenüberstellungen ermöglichen interessante Einblicke in das Verhalten der Gele für $c_T > c_T^{max}$ in Form der dort gezeigten Darstellungen als ternäre Diagramme. Die Begrenzungslinie, d.h. die Linie beim Fehlen der dritten Komponente, ist dort zur Übersicht mit eingezeichnet.

Deutlich tritt zutage, dass in dieser Form der Darstellung für die Bereiche mit $c_T > c_T^{max}$ in allen Fällen Linearitäten zwischen den genannten Größen bestehen.

Die Steigungen werden gemäß den folgenden Konventionen bezeichnet:

$$b_{\ddot{o}/T} = \frac{\Delta \text{Gew.}\% (\ddot{\text{O}}\text{l})}{\Delta \text{Gew.}\% (\text{Tensid})} \quad (6.3)$$

$$b_{W/T} = \frac{\Delta \text{Gew.}\% (\text{Wasser})}{\Delta \text{Gew.}\% (\text{Tensid})} \quad (6.4)$$

$$b_{W/\ddot{o}} = \frac{\Delta \text{Gew.}\% (\text{Wasser})}{\Delta \text{Gew.}\% (\ddot{\text{O}}\text{l})} \quad (6.5)$$

Eine Zusammenfassung der ermittelten Steigungen geht aus Tab. 6.2 hervor. Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass hier nur die Werte von Gelen auf der Grundlage von $c_T > c_T^{\max}$ diskutiert werden.

Tensid	Öl	$b_{\ddot{o}/T}$	$b_{W/T}$	$b_{W/\ddot{o}}$
SDS	AK5	$-2,08 \pm 0,11$	$1,08 \pm 0,11$	$-0,52 \pm 0,02$
TX-100	AK5	$-1,82 \pm 0,10$	$0,82 \pm 0,10$	$-0,46 \pm 0,03$
TX-100	<i>n</i> -Heptan	$-1,94 \pm 0,11$	$0,94 \pm 0,11$	$-0,49 \pm 0,03$

Tab. 6.2: Auf das jeweilige gesamte Gelsystem gemäß Gl. (6.3) – (6.5) bestimmte Steigungswerte

Hervorstechendes Merkmal der durchgeführten Analyse ist, dass in der Gegenüberstellung alle drei Steigungswerte für sämtliche untersuchten Gelsysteme mit guter Genauigkeit jeweils nahezu dieselben Werte annehmen.

Weitergehende Bewertungen des absteigenden $M_{\text{sat}}(c_T)$ -Astes und somit die Untersuchung auf eine Fortsetzbarkeit der in Abb. 6.8 – Abb. 6.10 dargestellten linearen Verläufe für höhere Tensidkonzentrationen sind nicht möglich. Unter Wärmezufuhr gelöstes SDS kristallisiert bei höheren Konzentrationen unter den Versuchsbedingungen zu rasch aus und höher konzentrierte TX-100-Lösungen werden zu hochviskos um erfolgreich eine Gelbildung zu bewerkstelligen.

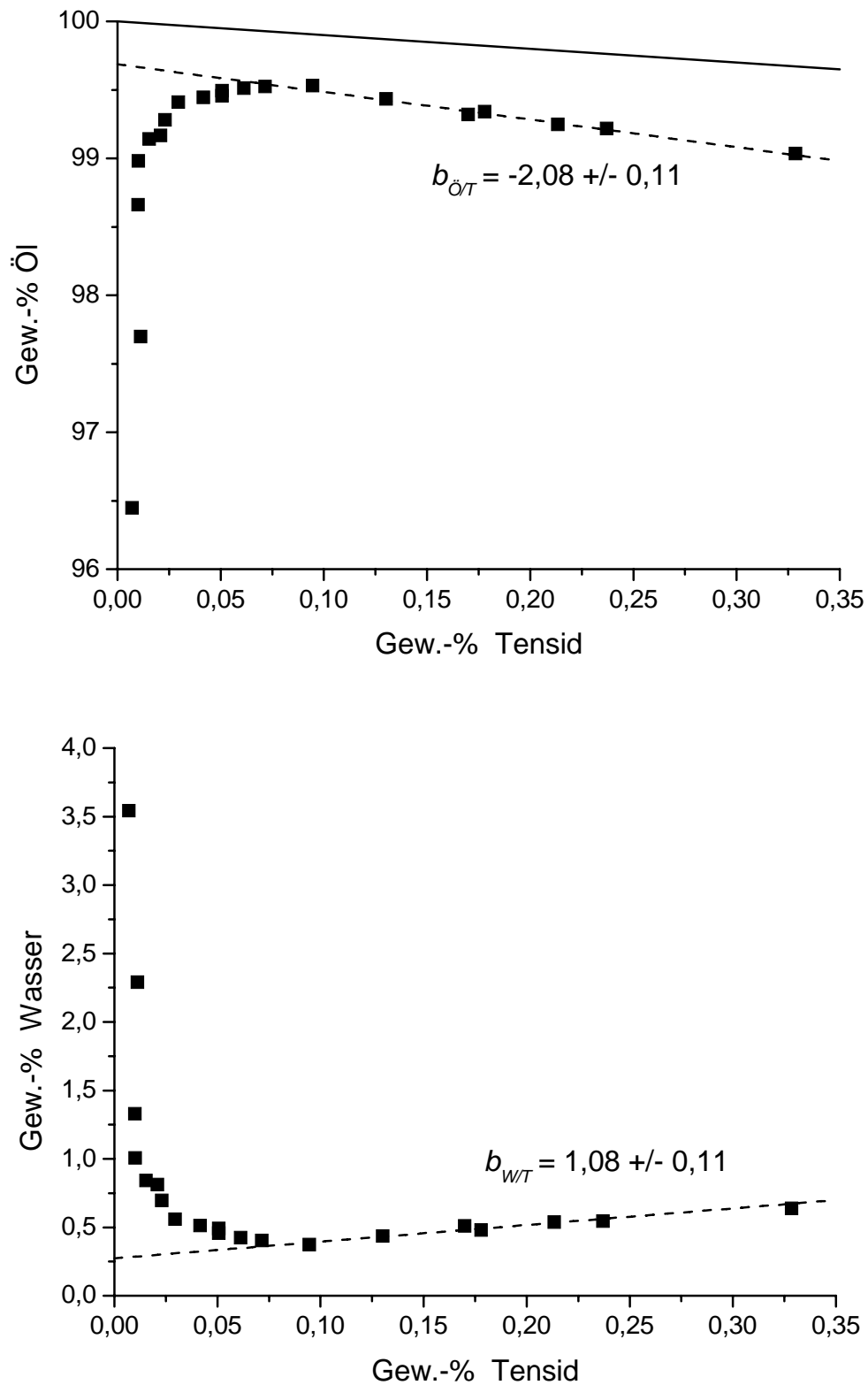


Abb. 6.7: Analyse der gesättigten Gele gemäß Gl. (6.3) – (6.4) des Systems **PDMS-Öl AK5/ Wasser/ SDS**

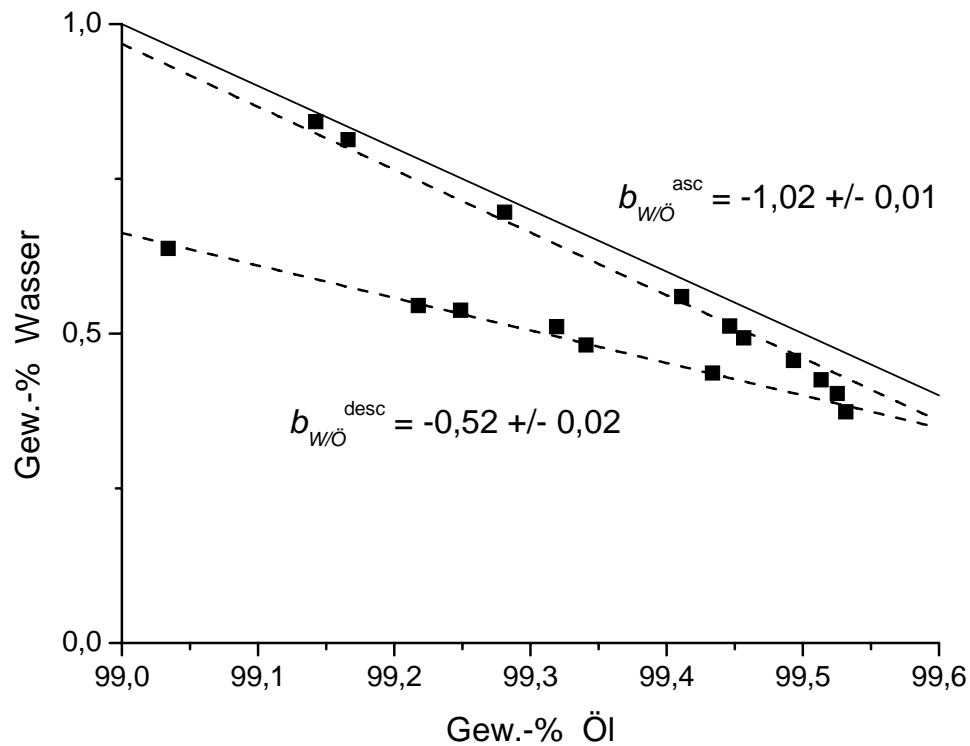
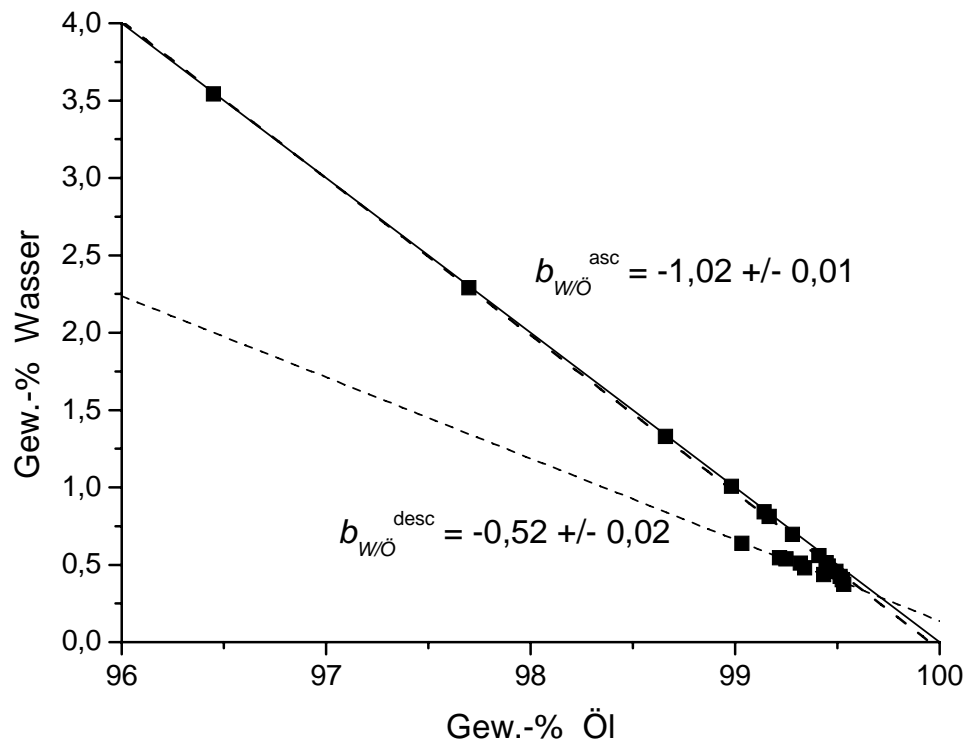


Abb. 6.8: Analyse der gesättigten Gele gemäß Gl. (6.5) des Systems **PDMS-Öl AK5**/ Wasser/ **SDS**;
unten: vergrößerte Darstellung des Bereichs für $c_{\ddot{o}l} > 99,0$ Gew.-%

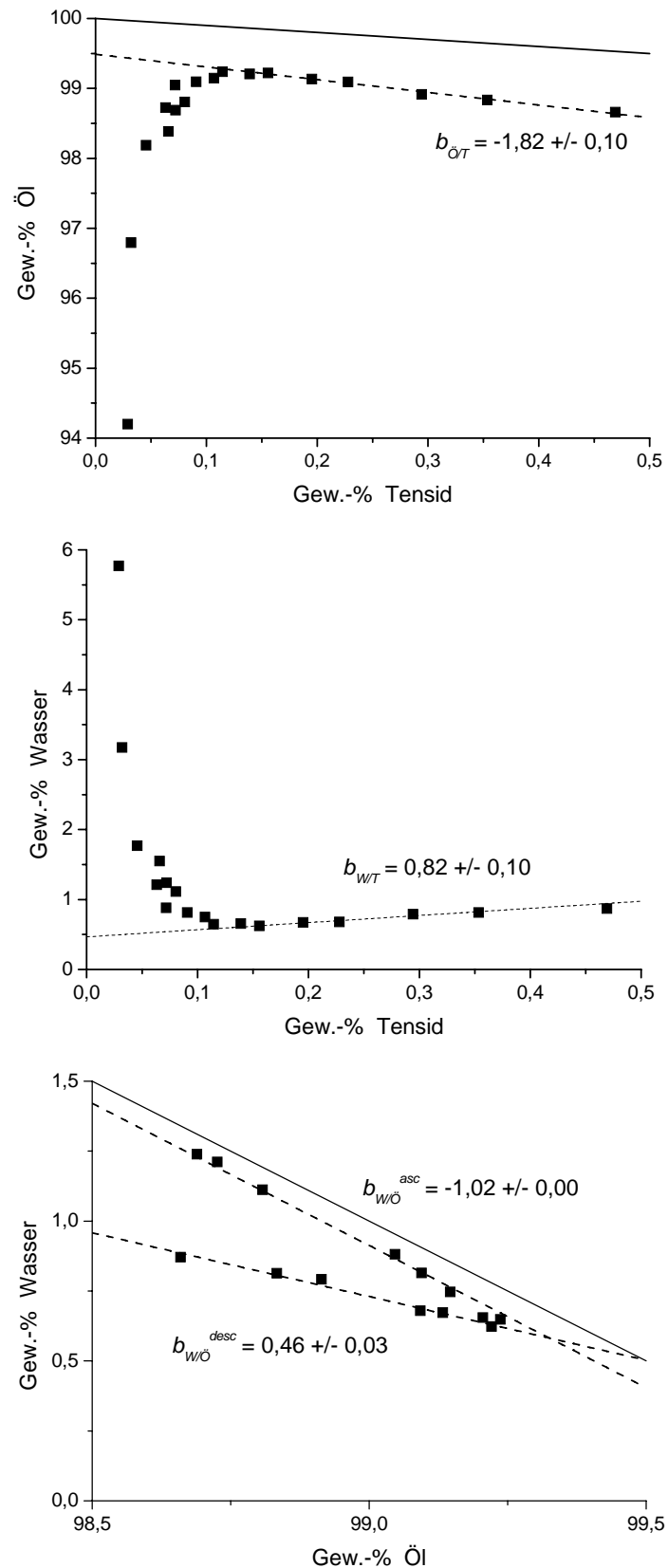


Abb. 6.9: Analyse der gesättigten Gele gemäß Gl. (6.3) – (6.5) des Systems **PDMS-Öl AK5/ Wasser/ TX-100**

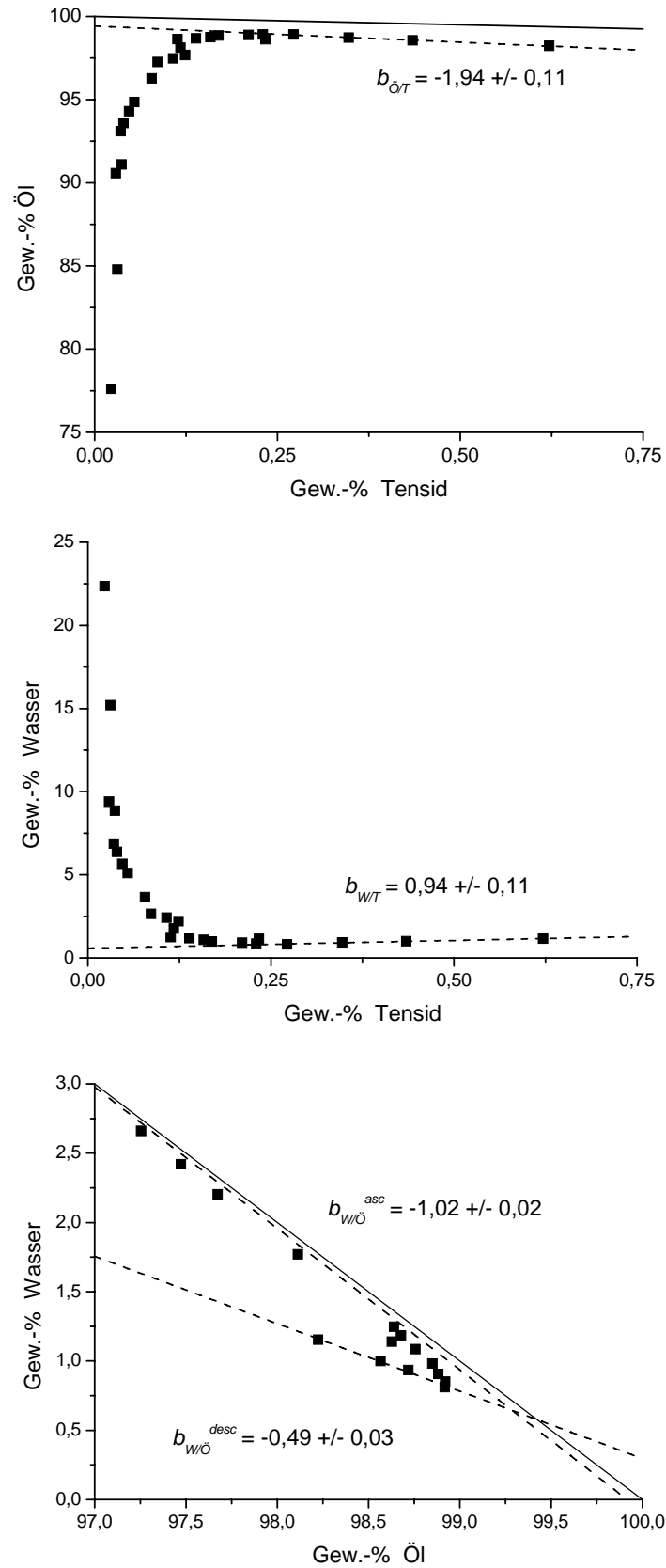


Abb. 6.10: Analyse der gesättigten Gele gemäß Gl. (6.3) – (6.5) des Systems *n*-Heptan/ Wasser/ TX-100

6.1.3 Einfluss der Viskosität der wässrigen Phase auf das Phasenverhalten

Das in Kap. 6.1.1 dokumentierte und auch für kohlenwasserstoffreiche Gele^[37] gefundene Phasenverhalten soll dahingehend einer Untersuchung unterzogen werden, inwiefern die Viskosität der vorgelegten wässrigen Tensidlösung zu dem charakteristischen $M_{sat}(c_T)$ -Verlauf beiträgt.

Der Grundgedanke einer solchen Bewertung zielt darauf ab, bei einem fixen Tensidgehalt durch Zusatz einer in der Tensidlösung löslichen, hinsichtlich der Gelbildung indes inerten Komponente die Viskosität der wässrigen Phase zu steuern.

Zu diesem Zweck wurden wässrige Lösungen auf der Basis von 5 Gew.-% TX-100 bzw. 1 Gew.-% SDS mit variierenden Anteilen D(+)-Saccharose (0,0/ 10,0/ 20,0/ 30,0/ 40,0/ 50,0 Gew.-%) hergestellt. Die per Kapillarviskosimetrie ermittelten Viskositäten der Tensidlösungen gehen aus Abb. 6.11 bzw. Abb. 6.15 hervor.

Die Viskositätszunahme der Zuckerlösungen im SDS-System (Abb. 6.15) entspricht dem Viskositätsverhalten einer Kugeldispersion gemäß^[168]

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{\phi_m}{\phi_m - \phi} \right)^{2,5\phi_m} \quad (6.6)$$

Für den Volumenbruch der gelösten Partikel gilt

$$\phi = \frac{c_T}{\nu} \quad (6.7)$$

Die freie Anpassung des Parameters ϕ_m ergibt einen Wert von 71,5 %; für ν resultiert $\nu = 91,8$.

Auch beim TX-100-System (Abb. 6.11) kann die Viskositätsabhängigkeit der Zuckerlösungen durch Gl. (6.6) im Bereich bis 40 Gew.-% D(+)-Saccharose sehr gut wiedergegeben werden ($\phi_m = 78,1$ %, $\nu = 66,5$).

Die mit diesen Tensid-/ Zuckerlösungen erhaltenen M_{sat} -Werte silikonölreicher Gele aus dem PDMS-Öl AK5 sind in Abb. 6.12 bzw. Abb. 6.16 dargestellt.

a) TX-100-System

Zunächst ergibt sich sehr deutlich eine mit steigender Viskosität der wässrigen Phase verringerte Gelstabilität. Interessanterweise nimmt diese linear mit steigendem Zuckergehalt ab. Die Viskosität der wässrigen Ausgangslösung muss daher als eine maßgebliche, die Gelstabilität mitbestimmende Größe aufgefasst werden.

Unter konkreter Berücksichtigung der ermittelten Viskositäten bei steigendem Saccharosegehalt

wird jedoch deutlich, dass kein linearer Zusammenhang zwischen M_{sat} und η bestehen kann. Die doppelt logarithmische Auftragung $\log_{10} M_{sat} (\log_{10} \eta)$ ergibt einen linearen Zusammenhang der Steigung $m = -0,46$. Hieraus folgt in guter Näherung:

$$M_{sat} \propto \frac{1}{\sqrt{\eta}} \quad (6.8)$$

Dies wird durch die Darstellung von Abb. 6.13 geprüft. Es zeigt sich, dass Gl. (6.8) als Grundlage für eine Diskussion des Zusammenhangs zwischen Lösungsviskosität und Gelstabilität dienen darf.

Da jedoch, wie aus den Ausführungen in Kap. 6.1.1 hervorgeht, für $c_T < c_T^{max}$ eine Zunahme von M_{sat} mit steigender Tensidkonzentration – und demnach größer werdender Viskosität – einhergeht, kann nicht alleine die Viskosität das charakteristische $M_{sat}(c_T)$ -Verhalten ölsreicher Gele determinieren. Vielmehr muss die Viskosität als gegenläufiger Effekt zu einer mit zunehmender Tensidkonzentration steigenden Gelstabilität erörtert werden.

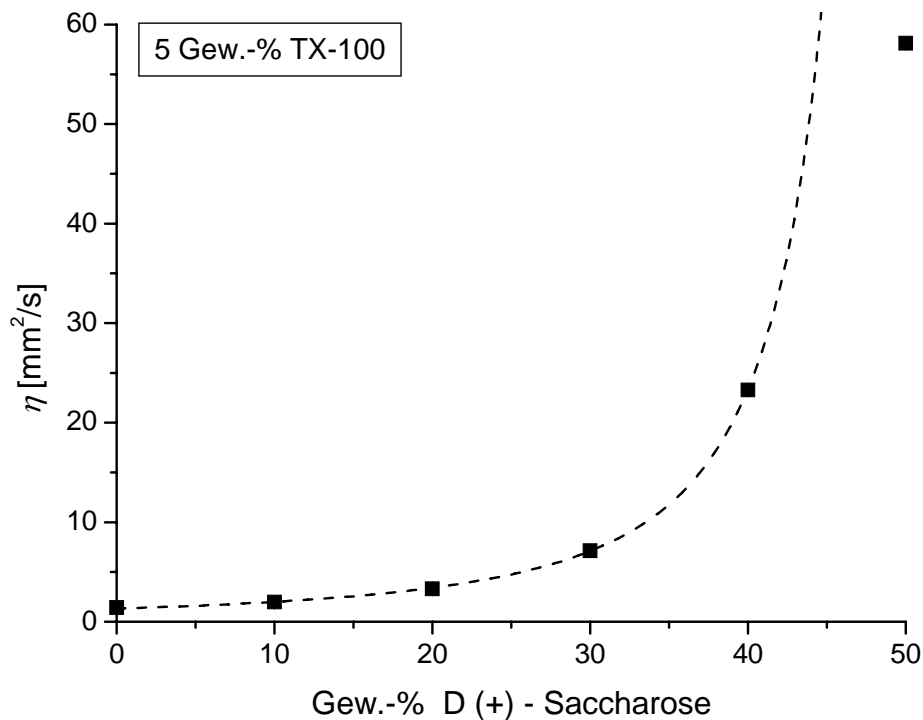


Abb. 6.11: Abhängigkeit der kinematischen Viskosität η im System 5 Gew.-% TX-100/ Wasser vom Gehalt der gelösten D (+)-Saccharose

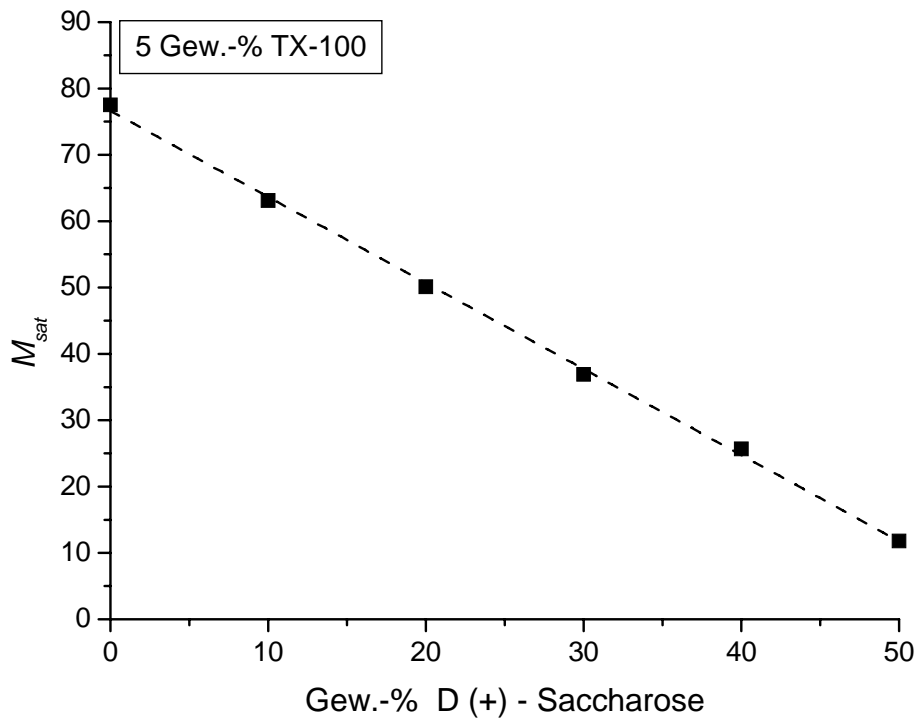


Abb. 6.12: Abhängigkeit von M_{sat} im System AK5/ 5 Gew.-% TX-100/ Wasser vom Gewichtsanteil der in der wässrigen Phase gelösten D (+)-Saccharose

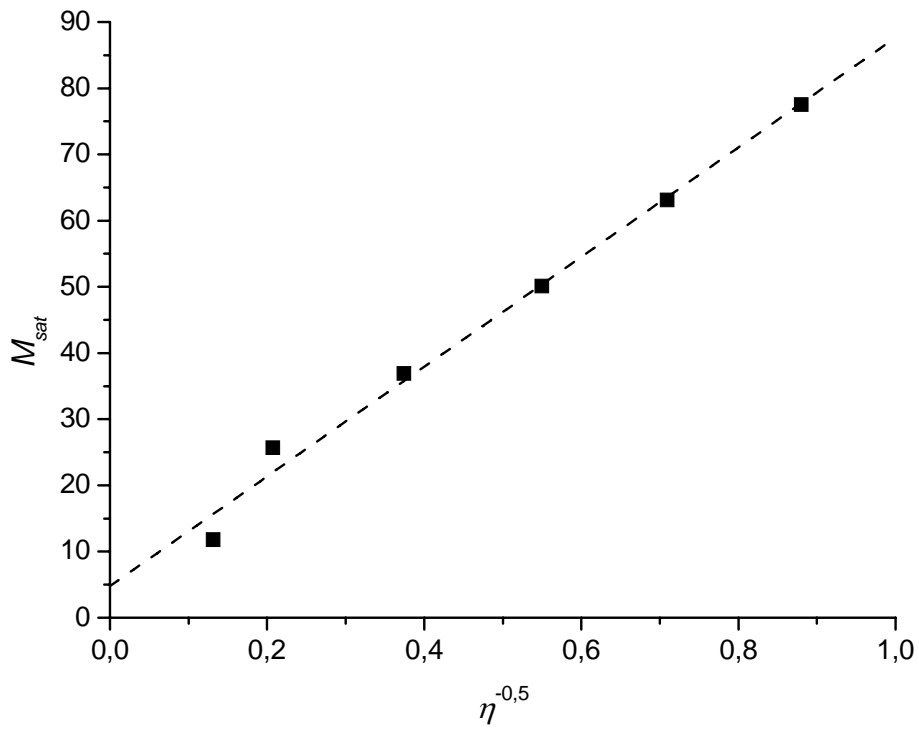


Abb. 6.13: Zusammenhang zwischen M_{sat} und η im System AK5/ 5 Gew.-% TX-100/ Wasser + variierende Anteile D (+)-Saccharose

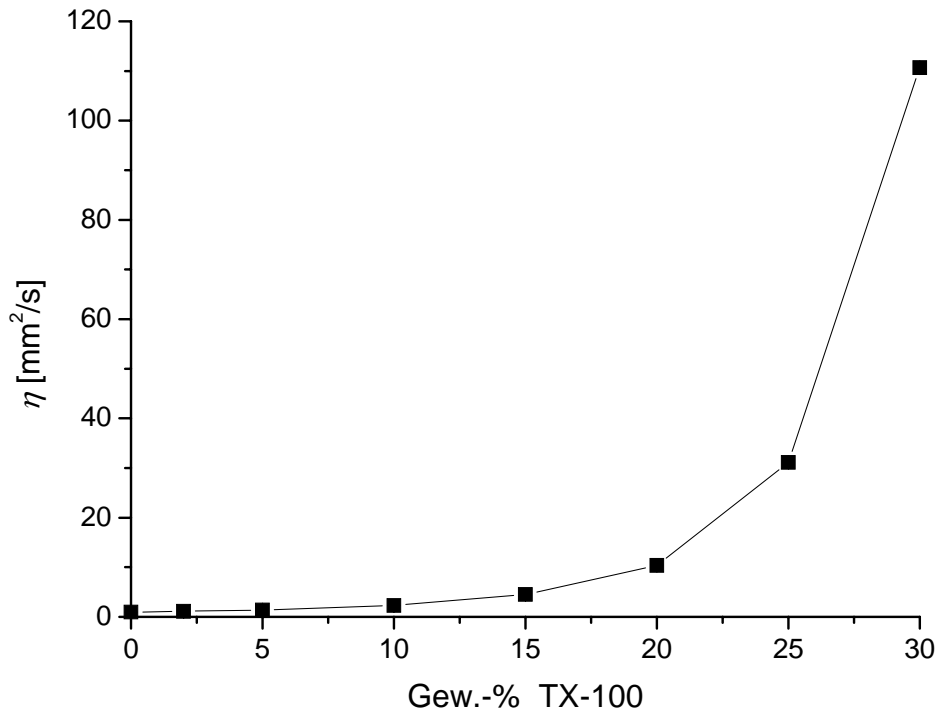


Abb. 6.14: Abhängigkeit der kinematischen Viskosität η wässriger TX-100-Lösungen von der Tensidkonzentration

Die Konzentrationsabhängigkeit der kinematischen Viskosität wässriger TX-100-Lösungen ist in Abb. 6.14 präsentiert.

b) SDS-System

Um den Befunden von Abschnitt a) vergleichende Betrachtungen am SDS-System gegenüberzustellen, wurden Lösungen mit 1 Gew.-% Tensidgehalt eingesetzt. In SDS-Lösungen auf der Basis von 5 Gew.-% SDS konnten bei hohen Saccharosegehalten (> 30 Gew.-%) nicht mehr beide Komponenten bei $T = 20 - 35$ °C vollständig gelöst werden.

Die Lösung aus 1 Gew.-% SDS und 50 Gew.-% Saccharose musste jedoch vor deren Einsatz kurzfristig auf $T = 40$ °C erwärmt werden, um eine restlose Lösung beider Komponenten zu erwirken.

Wie aus Abb. 6.15 – Abb. 6.17 hervorgeht, stimmen die im SDS-System gewonnenen Befunde sehr gut mit denjenigen aus dem TX-100-System überein. Das heißt im Einzelnen:

- lineare Abhängigkeit $M_{sat}(c_{Saccharose})$, wobei M_{sat} mit zunehmender Saccharosekonzentration abnimmt
- lineare Beziehung der Funktion $M_{sat}(\eta^{-0,5})$; somit Gültigkeit von Gl. (6.8)

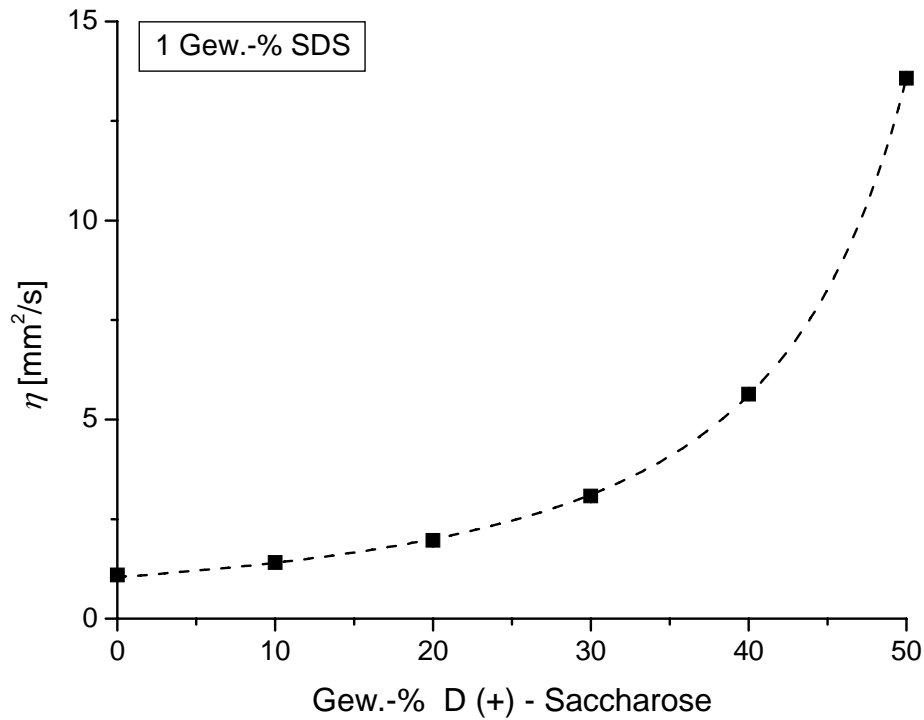


Abb. 6.15: Abhängigkeit der kinematischen Viskosität η im System 1 Gew.-% SDS/ Wasser vom Gehalt der gelösten D (+)-Saccharose

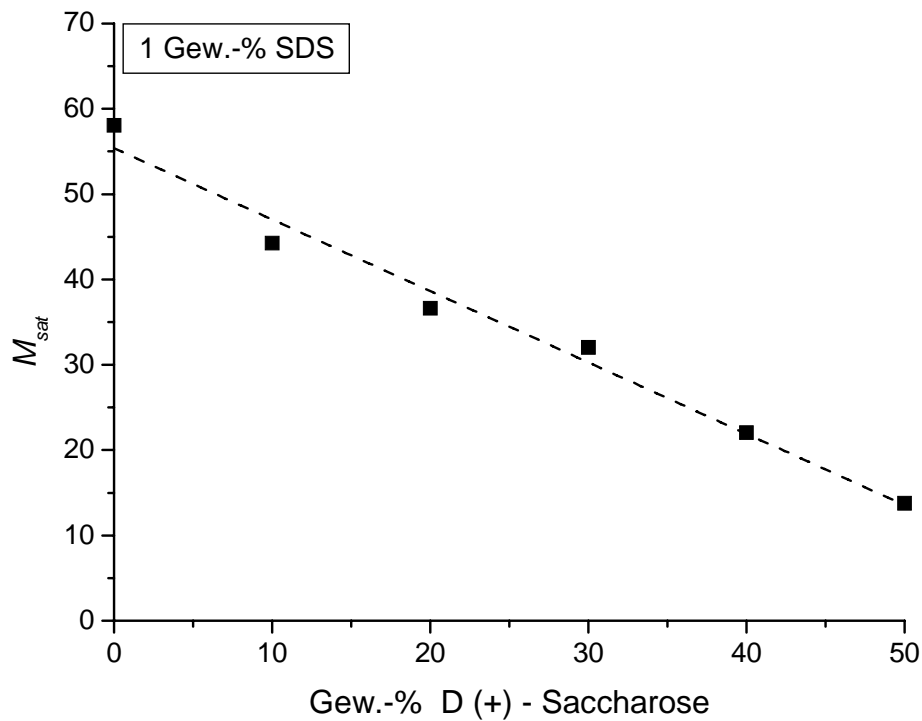


Abb. 6.16: Abhängigkeit von M_{sat} im System AK5/ 1 Gew.-% SDS/ Wasser vom Gewichtsanteil der in der wässrigen Phase gelösten D (+)-Saccharose

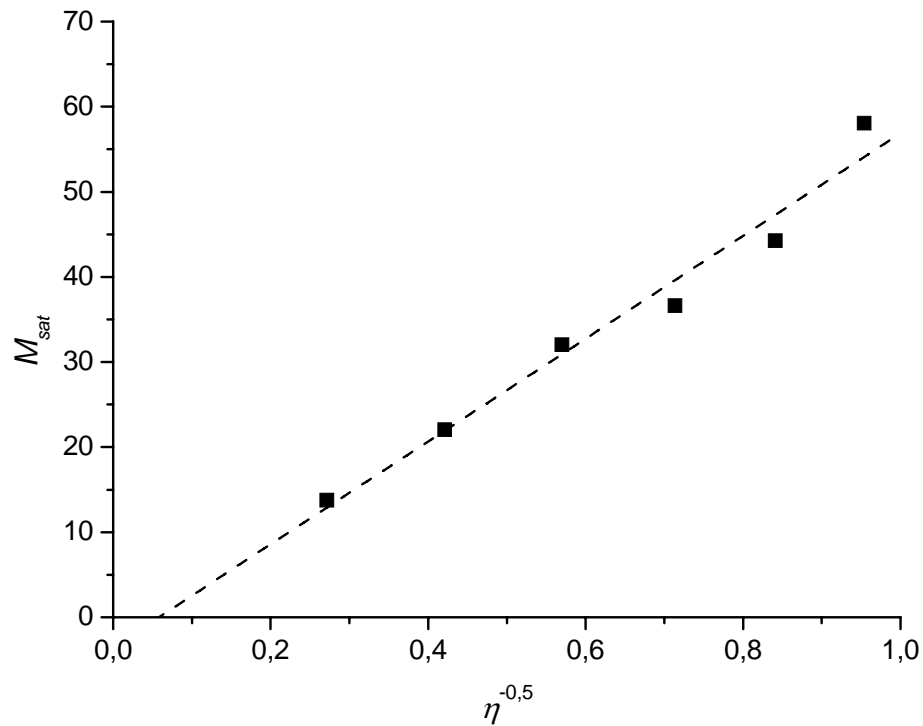


Abb. 6.17: Zusammenhang zwischen M_{sat} und η im System AK5/ 1 Gew.-%SDS/ Wasser + variierende Anteile D (+)-Saccharose

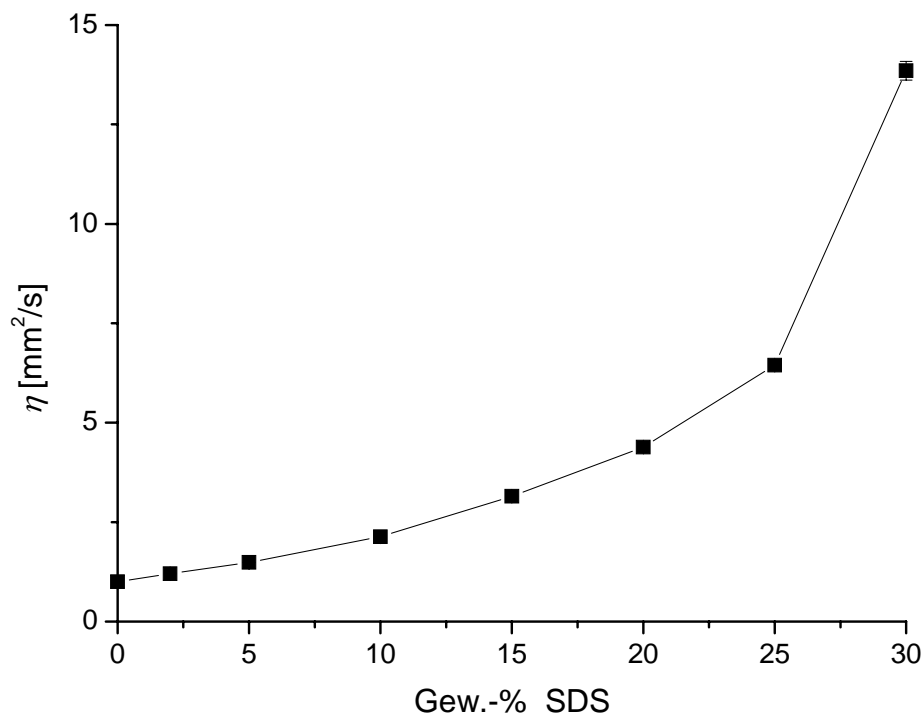


Abb. 6.18: Abhängigkeit der kinematischen Viskosität η wässriger SDS-Lösungen von der Tensidkonzentration

6.1.4 Analyse der Tröpfchengrößenverteilung

Zentraler Punkt des folgenden Abschnitts ist die systematische Untersuchung der Tröpfchengrößenverteilungen in ausgewählten silikonölreichen Gelen. Das Verfahren zur mikroskopischen Aufnahme und Auswertung ist in Kap. 3.11 erläutert.

Um zuverlässige Aussagen über die Tröpfchengrößenverteilungen zu treffen, wurden die Gelsysteme auf dem Objektträger mit Wasser verdünnt. Diesem Verfahren liegt die Annahme zugrunde, dass der Grad der Verdünnung im zeitlichen Rahmen der durchgeführten Messungen keinen Einfluss auf die Teilchendimensionen ausübt.

Exemplarisch ist eine mikroskopische Aufnahme der Polyederschaumstruktur in einem gesättigten Gel in Abb. 6.19 wiedergegeben.

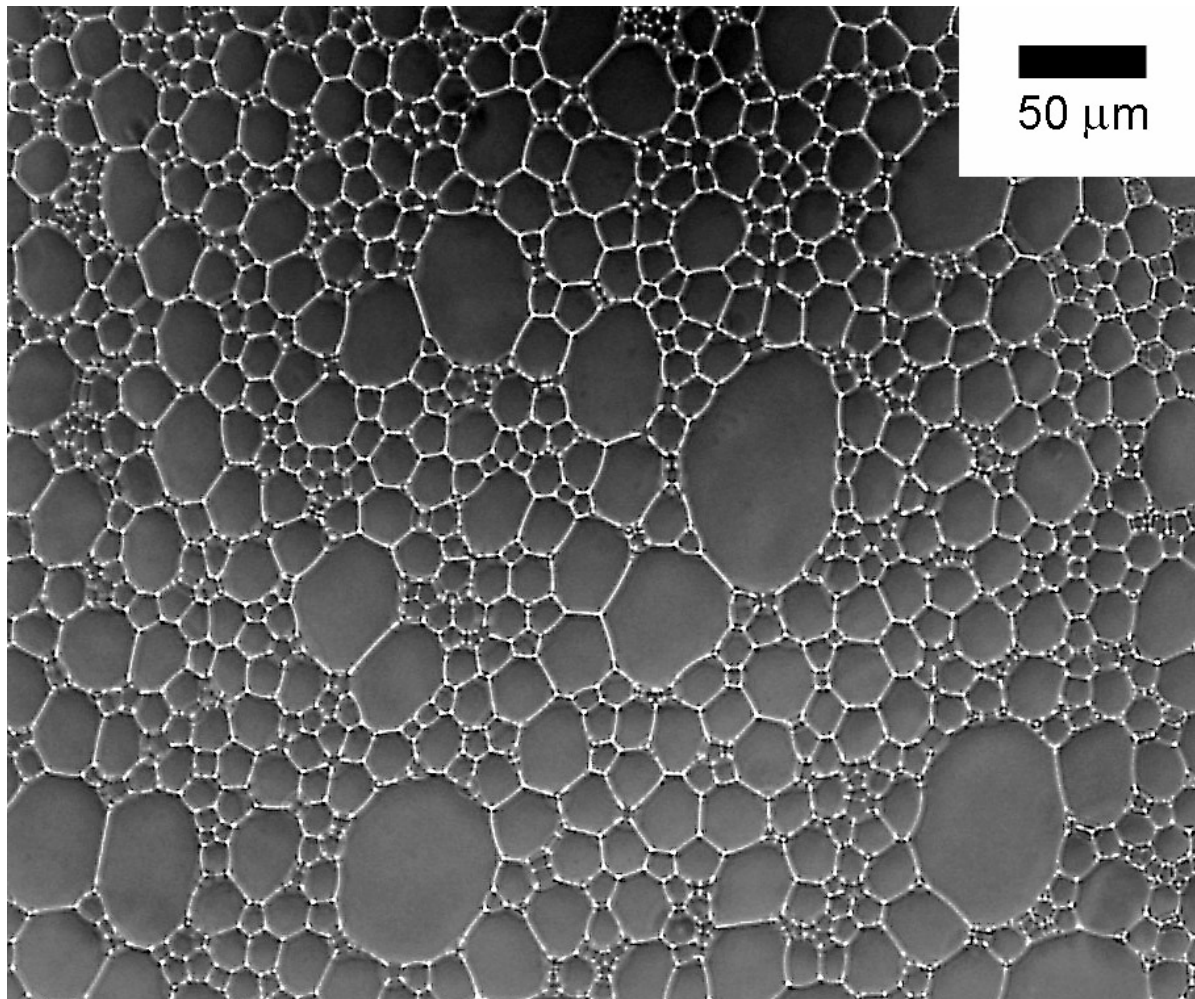


Abb. 6.19: Polyederschaumstruktur eines *biliquid foams*; System: AK5/ 5,0 Gew.-% TX-100/ Wasser

Im Rahmen der Auswertungen wurden in der Regel ca. 1000 – 2000 Tröpfchen ausgewertet. Die Bewertung der Polydispersität der Verteilung gründet auf der Ermittlung folgender Mittelwerte:

$$\langle R \rangle = \frac{\sum_i n_i R_i}{\sum_i n_i}$$

$$\langle R^2 \rangle = \frac{\sum_i n_i R_i^2}{\sum_i n_i}$$

$$\langle R^3 \rangle = \frac{\sum_i n_i R_i^3}{\sum_i n_i}$$

Beispielhaft ist die Tröpfchengrößenverteilung eines Gels in Abb. 6.20 dargestellt.

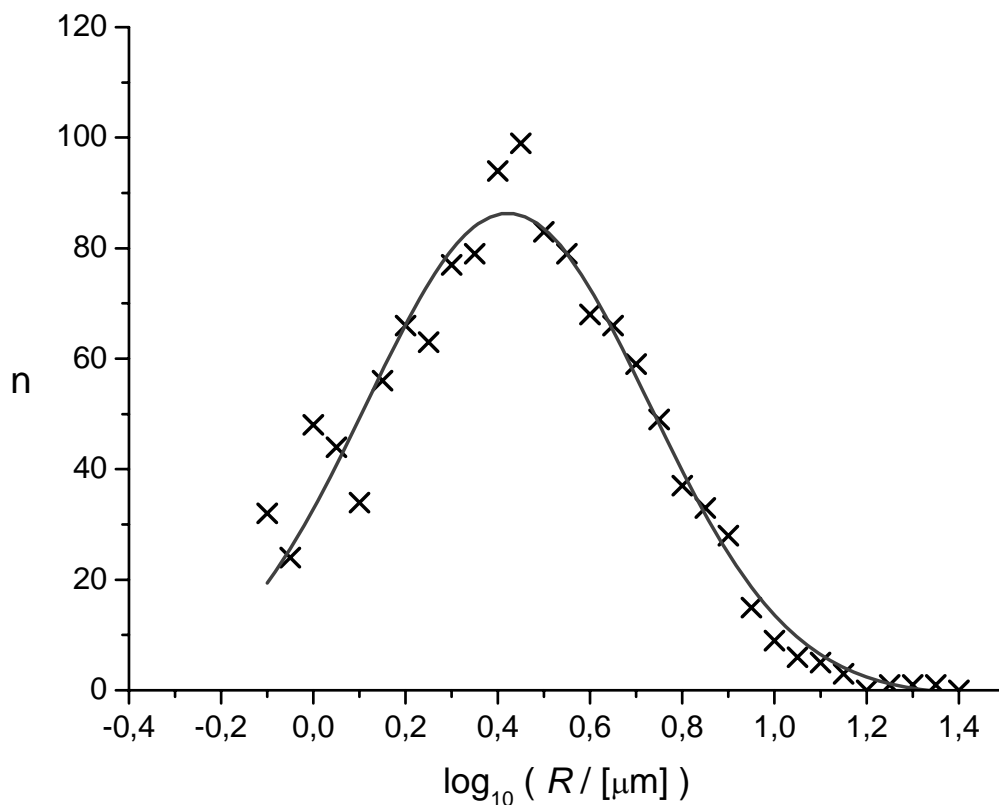


Abb. 6.20: Logarithmische Tröpfchengrößenverteilung des gesättigten Gelsystems
AK5/ 34,0 Gew.-% SDS/ Wasser ($\sigma = 0,3$)

Wie aus Abb. 6.20 deutlich hervorgeht und es für alle untersuchten Tröpfchengrößenverteilungen Gültigkeit hat, folgt das Verteilungsmuster mit sehr guter Genauigkeit einer logarithmischen Normalverteilung. Bei den untersuchten Gelen liegen die σ -Werte in den meisten Fällen im Bereich

$\sigma \approx 0,25 - 0,35$. In wenigen Fällen werden auch Werte von $\sigma \approx 1,1$ gefunden.

Das Abschneiden der Verteilungskurve bei kleinen Radien ist durch die begrenzte Kameraauflösung messtechnisch bedingt.

Abb. 6.21 gibt die Resultate wieder, die für die oben definierten Mittelwerte im System AK5/ 5,0 Gew.-% TX-100/ Wasser bei variablen Anteilen von im Wasser gelöster D (+)-Saccharose, also Lösungen variierender Viskosität bei gleichem Tensidgehalt, ermittelt werden können.

Man kann erkennen, dass mit zunehmender Lösungsviskosität eine Tendenz zu kleineren mittleren Tröpfchenradien bei weitestgehend gleichbleibendem Grad der Polydispersität einhergeht.

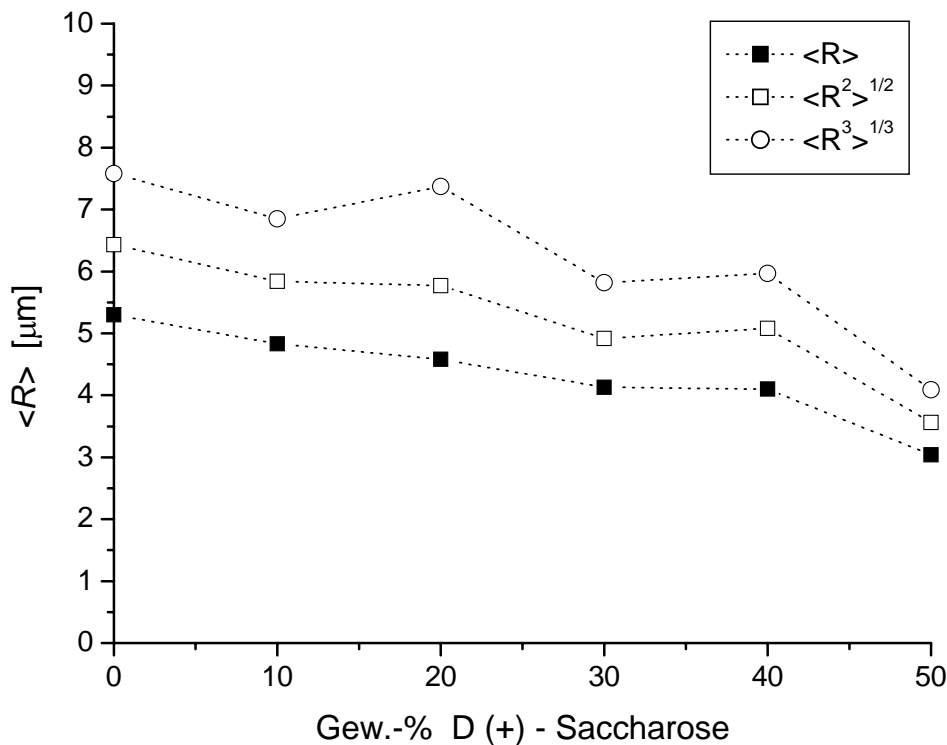


Abb. 6.21: Mittlere Radien im System AK5/ 5,0 Gew.-% TX-100/ Wasser + variierende Anteile D (+)-Saccharose

Die Analyse der mittleren Tropfenradien von gesättigten Gelen in Abhängigkeit von der zugrundeliegenden Tensidkonzentration wurde exemplarisch für das System AK5/ TX-100 beleuchtet (Abb. 6.22). Die in Abb. 6.22 angegebenen mittleren Radien wurden direkt mit Hilfe eines Bildauswertungsprogrammes durch Auszählen und Rechnung ermittelt. Die erhaltenen Abweichungen zwischen $\langle R^3 \rangle^{1/3}$ und $\langle R \rangle$ in den Konzentrationsabhängigkeiten sind im wesentlichen auf die Tatsache zurückzuführen, dass die kleinen Tröpfchenradien optisch nicht mehr aufgelöst werden. Am wenigsten macht sich dieser methodische Fehler bei den $\langle R^3 \rangle^{1/3}$ -Werten bemerkbar.

Interessanterweise folgt der ermittelte Zusammenhang zwischen der Tensidkonzentration c_T und den mittleren Radien $\langle R \rangle$ dabei in guter Genauigkeit einer Gleichung der Form

$$\langle R \rangle \propto \frac{1}{\sqrt{c_T}} \quad (6.9)$$

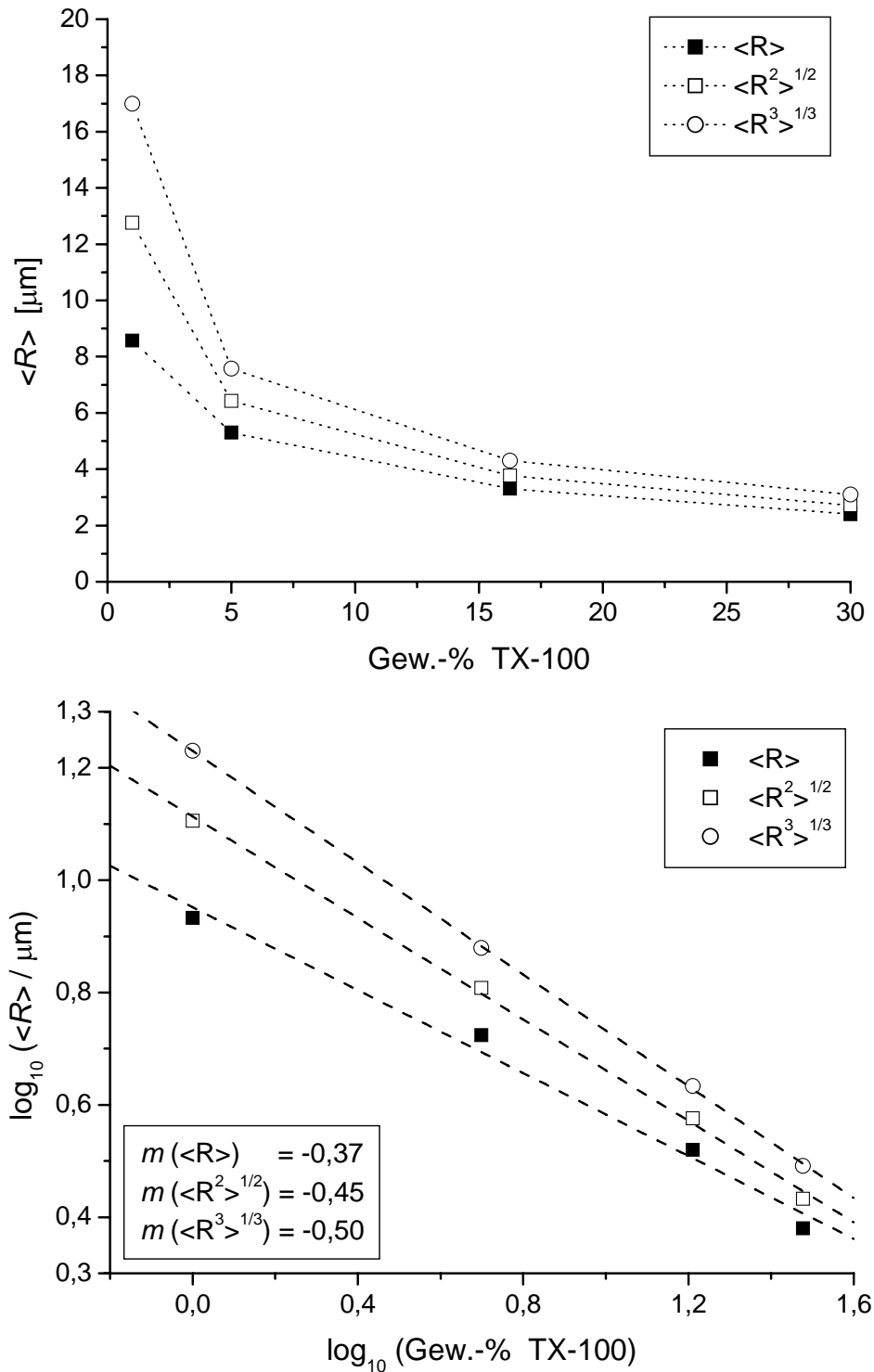


Abb. 6.22: Mittlere Radien im System AK5/ TX-100/ Wasser als Funktion der Tensidkonzentration; oben: lineare Darstellung/ unten: doppelt logarithmische Darstellung

6.1.5 Einfluss der Viskosität der Ölphase auf das Phasenverhalten

Eine weitere bislang ungeklärte Fragestellung betrifft den Einfluss der Ölviskosität auf das Phasenverhalten ölreicher Gele.

Um Aufschluss über die Auswirkungen einer variierenden Ölviskosität auf die M_{sat} -Werte silikonölreicher Gele zu gewinnen, wurden PDMS-Öle verschiedener Viskositäten mit $\eta = 0,65 - 8000 \text{ mm}^2/\text{s}$ als Grundlage für die Präparation von Gelen auf der Basis von 1,0 Gew.-% SDS-Lösung durchgeführt. Um Viskositätszwischenwerte zu erzielen, wurden Mischungen aus den kommerziell erhältlichen PDMS-Ölen AK10 und AK350 hergestellt und auf diese Weise die Viskositätssteuerung der Öle vorgenommen.

Die Abhängigkeit $M_{sat}(\eta)$ ist in Abb. 6.23 dokumentiert. Es lässt sich der interessante Befund erkennen, dass ausgehend von niedrigen Ölviskositäten die durch M_{sat} ausgedrückte Gelstabilität zunächst bis $\eta = 35 \text{ mm}^2/\text{s}$ linear ansteigt, um nach Durchlaufen eines Maximums bei ca. $\eta = 74 \text{ mm}^2/\text{s}$ langsam wieder abzunehmen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass für Ölviskositäten von $\eta > 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ die Bestimmung des Gelsättigungspunktes aufgrund des hochviskosen Fließverhaltens der Öle zunehmend mit einer hohen Unsicherheit behaftet ist.

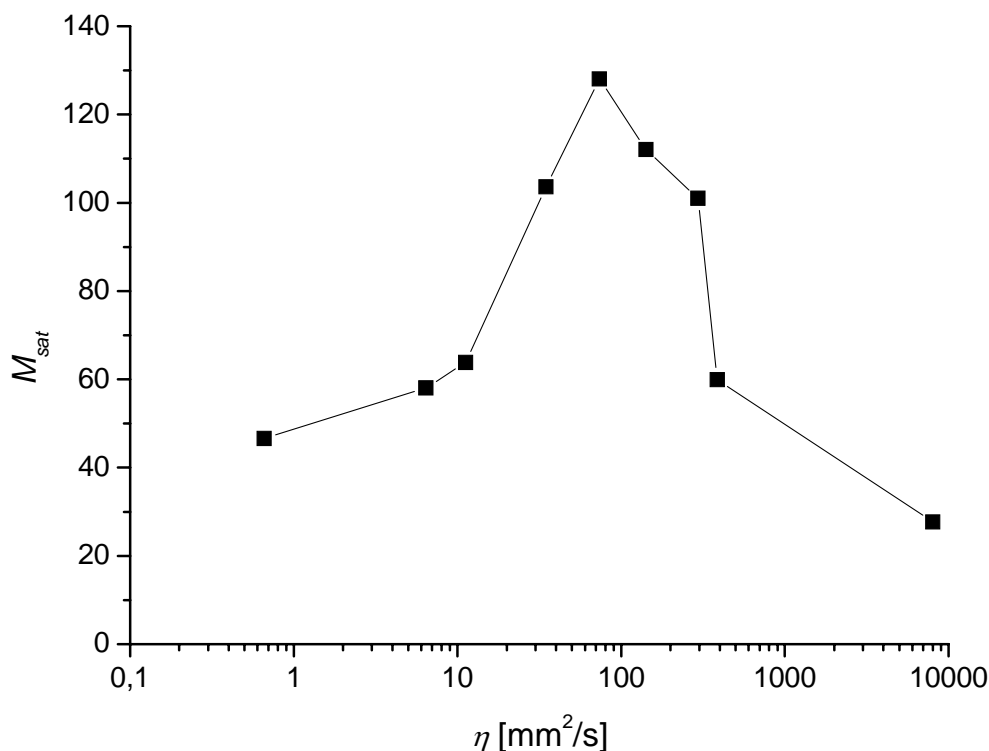


Abb. 6.23: Abhängigkeit von M_{sat} im System PDMS/ Wasser + 1 Gew.-% SDS von der kinematischen Viskosität η des PDMS-Öls

Analysiert man die Tropfengrößenverteilungen bzw. die mittleren Radien der Gele mit unterschiedlichen PDMS-Viskositäten entsprechend dem Vorgehen aus Kap. 6.1.4, gewinnt man den in Abb. 6.24 gezeigten Zusammenhang. Der qualitative Verlauf ähnelt dem der $M_{sat}(\eta)$ -Abhängigkeit. Das Durchschreiten der maximalen Tröpfchenradien ist allerdings in Richtung höherer Viskosität verschoben und liegt hier bei ca. $\eta = 140 \text{ mm}^2/\text{s}$. Stellt man die Werte der mittleren Tropfenradien $\langle R \rangle$ den zugehörigen M_{sat} -Werten gegenüber, so lässt sich grob eine lineare Korrelation zwischen diesen beiden Größen feststellen (Abb. 6.25).

Die für das PDMS-Öl mit der Viskosität $\eta = 8000 \text{ mm}^2/\text{s}$ ermittelten Werte wurden aufgrund der erwähnten Messunsicherheit bei der Bestimmung von M_{sat} nicht miteinbezogen.

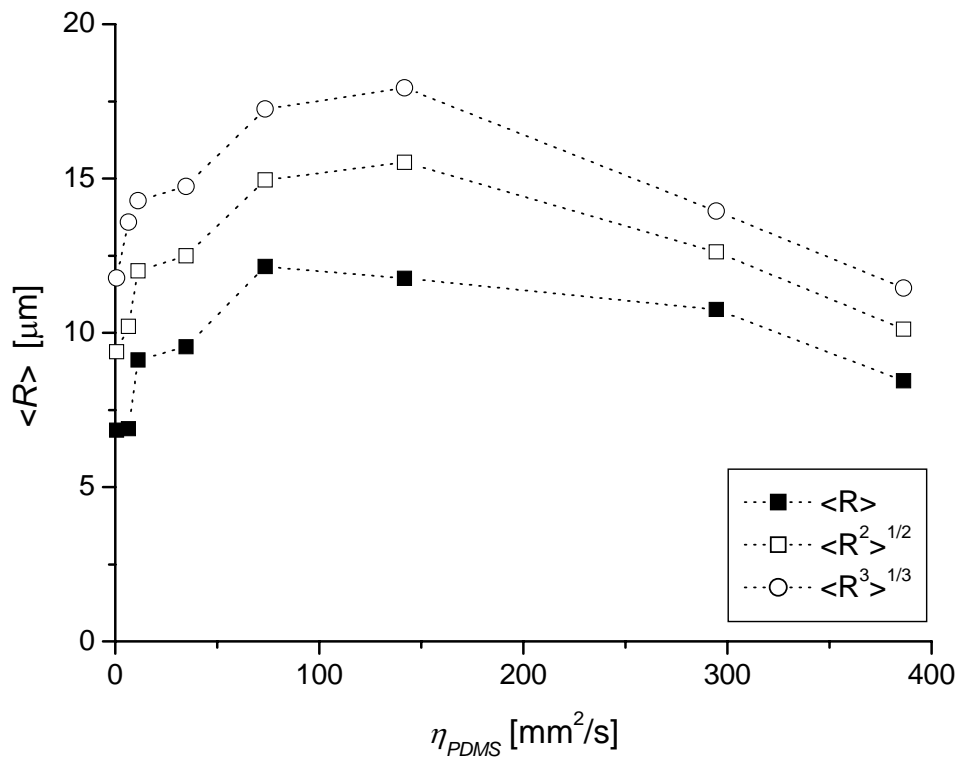


Abb. 6.24: Abhängigkeit der mittleren Radien im System PDMS/ Wasser + 1 Gew.-% SDS von der kinematischen Viskosität η des PDMS-Öls

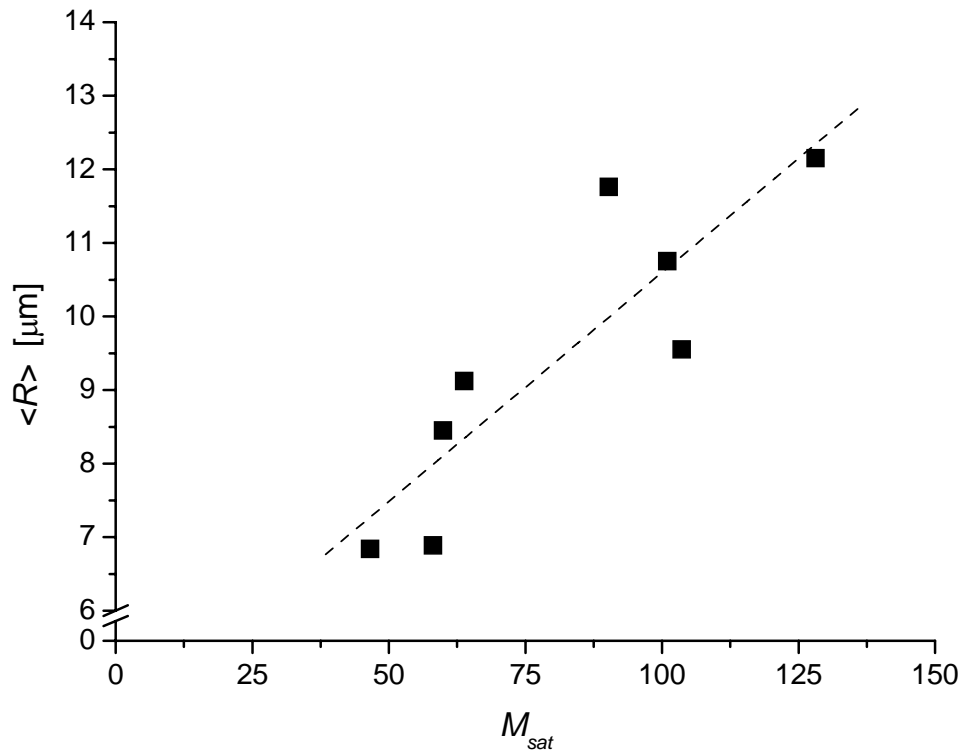


Abb. 6.25: Gegenüberstellung der mittleren Radien $\langle R \rangle$ und der zugehörigen M_{sat} -Werte im System PDMS/ Wasser + 1 Gew.-% SDS

6.2 Einfluss des Phasenverhaltens von Silikonölen durch die Implementierung silikatischer Spezies

6.2.1 Grundlegende Charakterisierung

Bekanntermaßen entstehen aus der Kombination von Silikonölen mit silikatischen Füllstoffen, wie z.B. pyrogenen Kieselsäuren, schaumzerstörende Compounds (Kap. 2.3.1.3). Vor diesem Hintergrund sollte untersucht werden, inwiefern der Zusatz von Kieselsäuren und/ oder Silikonharzen die Gelbildungsfähigkeit beeinflusst.

Zu diesem Zweck wurde die jeweilige silikatische Komponente mit Hilfe eines Stator-Rotor-Homogenisators für ca. 30 s bei 8000 Upm in die Öle eingearbeitet, um feinverteilte Dispersionen zu erzielen.

Die durchgeführten Charakterisierungen sind in den Abb. 6.26 bis Abb. 6.30 veranschaulicht.

Den Graphiken aus Abb. 6.26 – Abb. 6.28 kann zunächst entnommen werden, dass auch mit den schaumzerstörend wirkenden Compounds aus PDMS und silikatischen Zusätzen über weite Bereiche der Tensidkonzentration hinweg erfolgreich stabile Gele hergestellt werden können. Dies ist insofern erstaunlich, als diese Compounds in den vorliegenden Systemen trotz der inhärent intensiven und großflächigen Einwirkung auf die kontinuierliche, lamellenförmige Gelphase diese nicht instantan zerstören.

Eine Zweiteilung des doppelt logarithmisch dargestellten Phasenverhaltens im aufsteigenden $M_{sat}(c_T)$ -Ast in zwei lineare Teilbereiche ist in Einzelfällen zwar denkbar, die Ausprägung dieses Phänomens hier aber generell schwächer ausgebildet als in den Systemen ohne Implementierung silikatischer Zusätze.

Im Vergleich zu Abb. 6.3 lässt sich jedoch für alle untersuchten Compounds eine Herabsetzung der Werte für M_{sat} über das gesamte untersuchte Konzentrationsintervall feststellen.

Geht man von einem für alle Systeme gültigen Quadratwurzelzusammenhang zwischen M_{sat} und c_T aus, kann der Achsenabschnitt a aus der linearen Anpassung der doppelt logarithmischen Auftragung gemäß Gl. (6.10) als ein Maß für das Öl-Aufnahmevermögen des jeweiligen Gels herangezogen werden.

$$\log_{10}(M_{sat}) = a + m \cdot \log_{10}(\text{Gew.\% Tensid}) \quad (6.10)$$

Ordnet man die Zusätze aufsteigend nach ihrem Destabilisierungsvermögen, d.h. nach abnehmenden Werten für a , gewinnt man nachstehende Reihenfolge

Ohne Zusatz < MQ803 < HDK V15 (0 d) < HDK H15 < HDK V15 (7 d)

a	1,86	1,73	1,45	1,20	1,08
-----	------	------	------	------	------

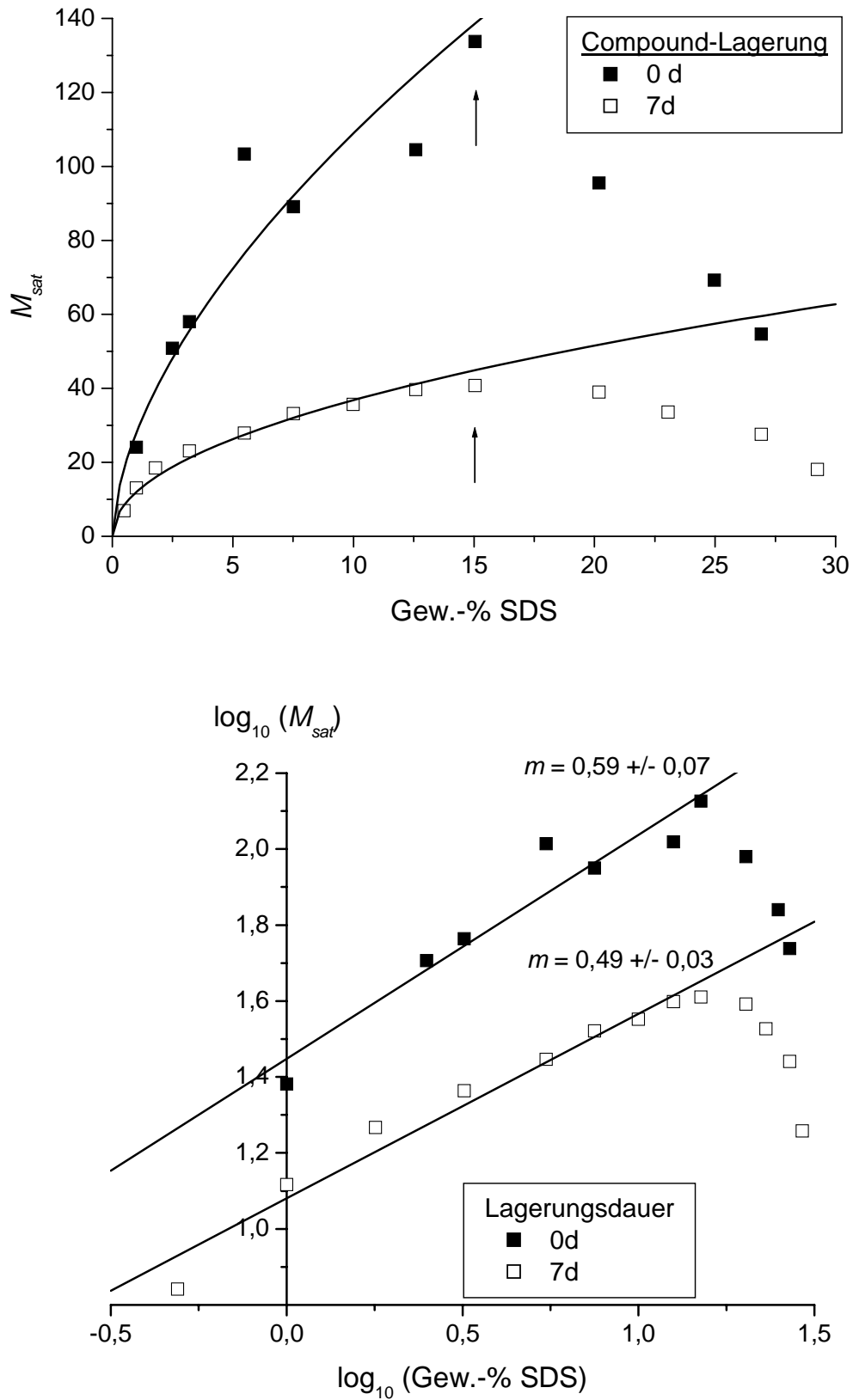


Abb. 6.26: Phasendiagramm des Gelsystems PDMS-Öl AK5 + 0,1 Gew.-% HDK V15/ Wasser/ SDS nach 0 bzw. 7 d, lineare (oben) und doppelt logarithmische Auftragung (unten)

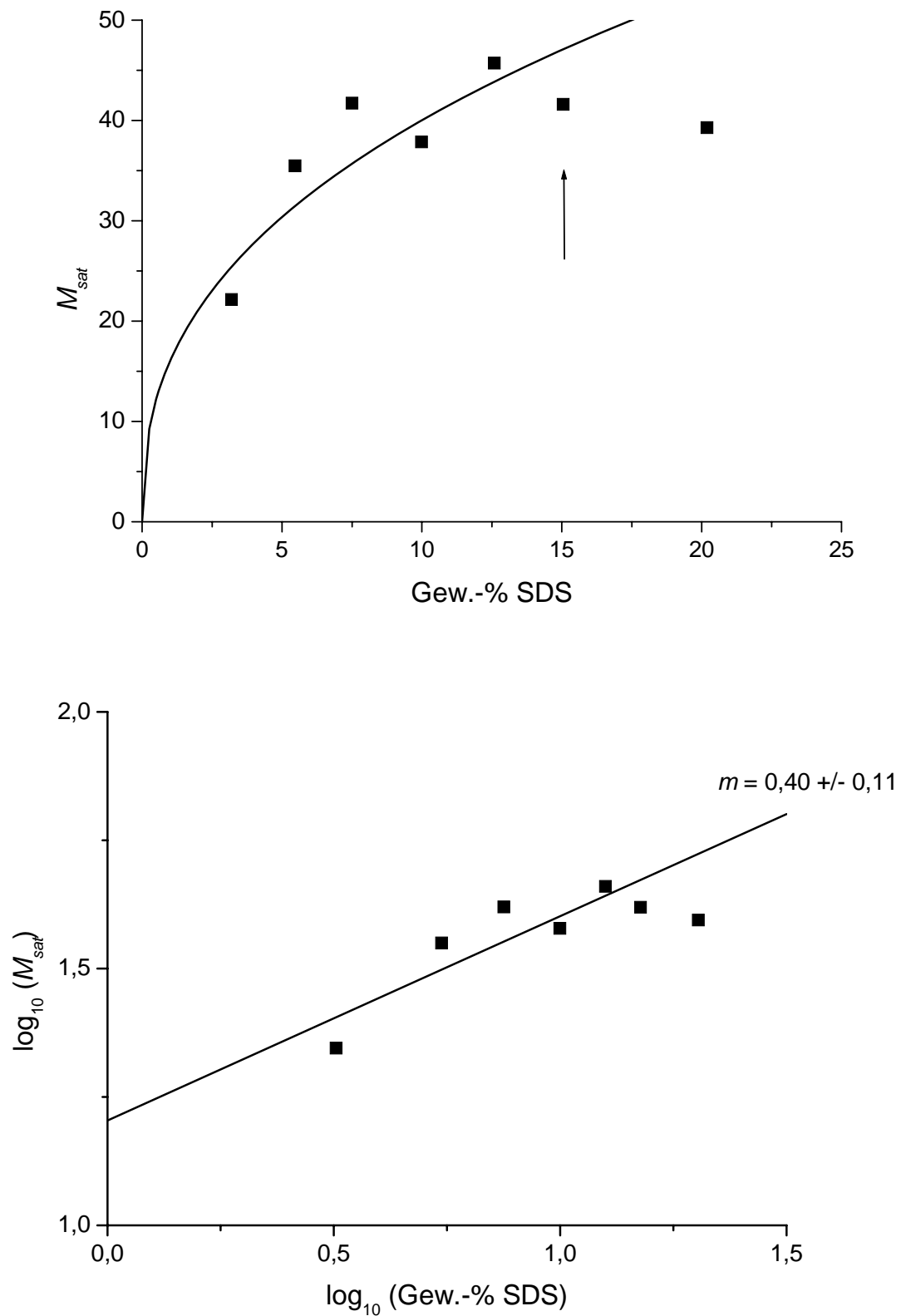


Abb. 6.27: Phasendiagramm des Gelsystems PDMS-Öl AK5 + 0,1 Gew.-% HDK H15/ Wasser/ SDS, lineare (oben) und doppelt logarithmische Auftragung (unten)

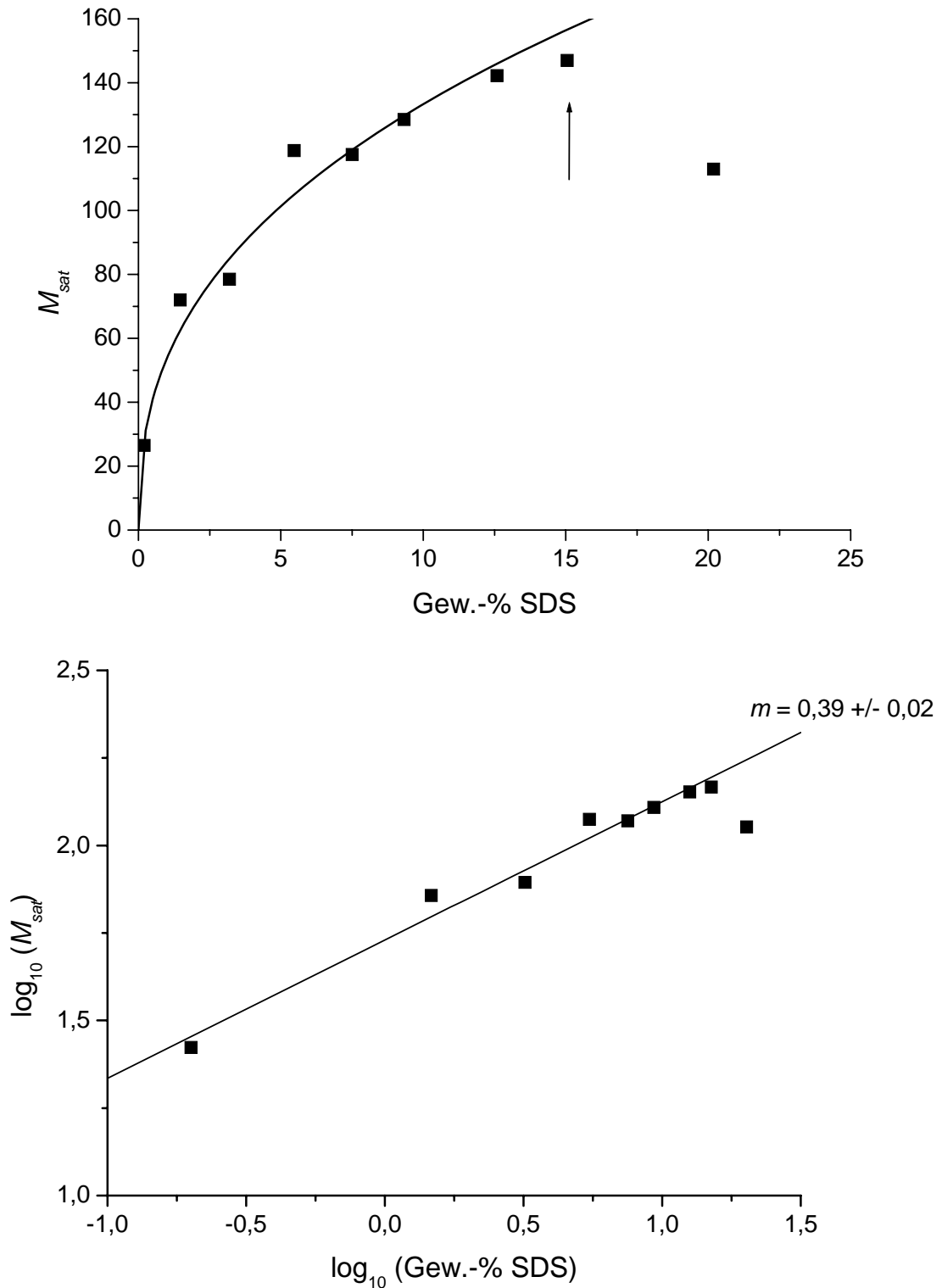


Abb. 6.28: Phasendiagramm des Gelsystems PDMS-Öl AK5 + 0,1 Gew.-% MQ803/ Wasser/ SDS, lineare (oben) und doppelt logarithmische Auftragung (unten)

Interessant ist weiterhin der in Abb. 6.26 dokumentierte Effekt, dass mit zunehmender Lagerungsdauer der hydrophilen Kieselsäurepartikel in Silikonöl eine Verstärkung der geldestabilisierenden Wirkung einhergeht, wobei nach sieben Tagen Lagerung die Wirkung dieses

Compounds diejenige des Compounds AK5 + HDK H15 sogar übertrifft.

Ferner kann Abb. 6.27 entnommen werden, dass im Zuge der Implementierung von HDK H15 in AK5 eine gewisse Mindestkonzentration des Tensids vonnöten ist (hier ca. 3 Gew.-%), um überhaupt eine Gelstruktur aufbauen zu können.

Für silikonöltreiche Gele mit Compounds auf der Basis des PPMS-Öls APF130 (Abb. 6.29 und Abb. 6.30) lassen sich qualitativ die bei den vorgenannten Gelen angeführten Eigenschaften bestätigen. Auch die durch den Zusatz silikatischer Additive erwirkte Herabsetzung von M_{sat} folgt den Beobachtungen für das PDMS-Öl AK5:

Ohne Zusatz < MQ803 < HDK V15

<i>a</i>	1,80	1,67	1,50
----------	------	------	------

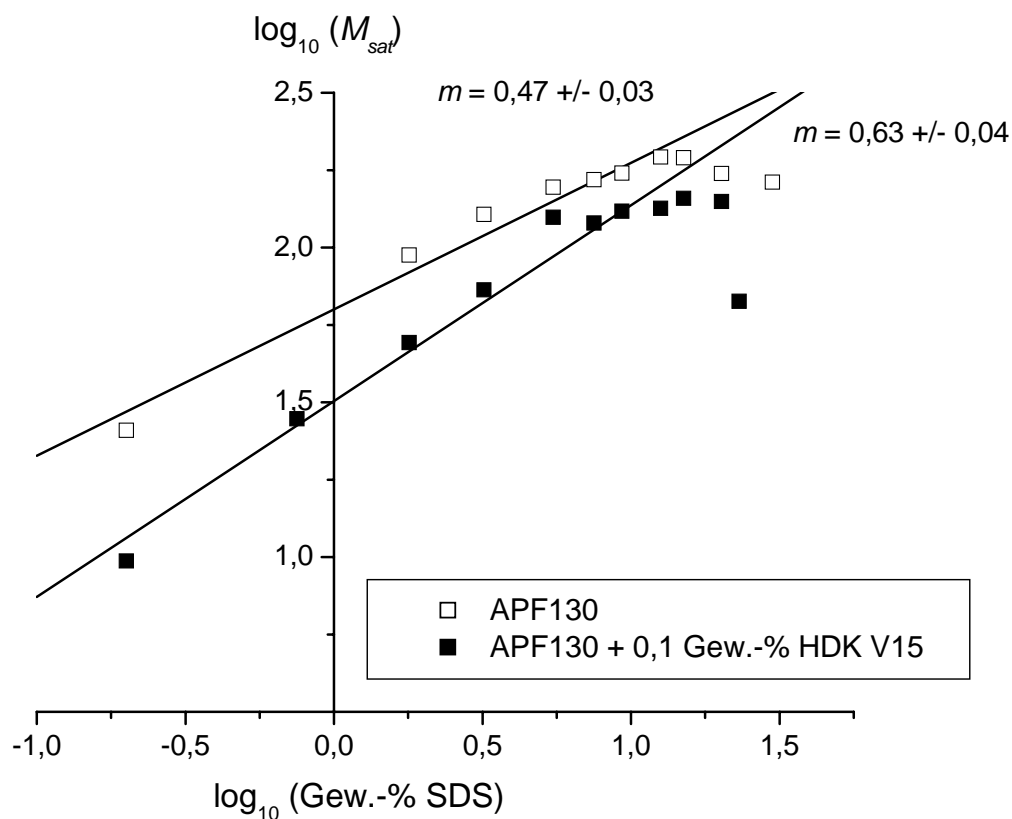


Abb. 6.29: Phasendiagramm des Gelsystems PPMS-Öl APF130 + 0,1 Gew.-% HDK V15/ Wasser/ SDS, doppelt logarithmische Auftragung

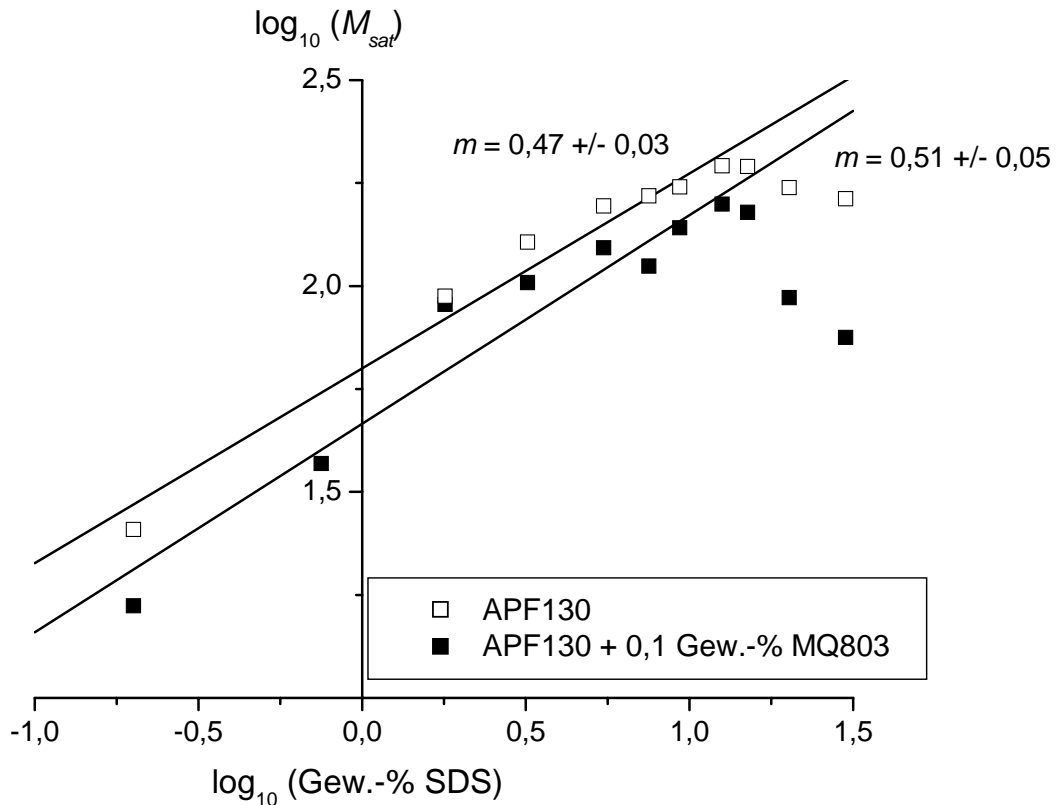


Abb. 6.30: Phasendiagramm des Gelsystems PPMS-Öl APF130 + 0,1 Gew.-% MQ803 / Wasser / SDS, doppelt logarithmische Auftragung

Um speziell den Einfluss des Silikonharzes MQ803 anhand eines Nicht-Silikonöls zu bewerten, wurde ein Phasendiagramm des Systems *n*-Heptan + 0,1 Gew.-% MQ803 / Wasser / SDS aufgenommen (Abb. 6.31).

Auch hier tritt eine Herabsetzung von M_{sat} durch die Zugabe von MQ803 zu der Ölkomponente zutage. Mit einem Wert von $a = 1,61$ bei Implementierung des Silikonharzes gegenüber $a = 1,69$ für reines *n*-Heptan^[37] liegt diese Verringerung in einem vergleichbaren Rahmen zu den Ölen AK5 und APF130.

Allerdings lässt sich hier keinerlei Tendenz anhand der doppelt logarithmischen Auftragung dahingehend erkennen, eine Unterteilung in zwei lineare Teildomänen vornehmen zu können. Dies entspricht den für alle kohlenwasserstoffreichen Gele gültigen Befunden, die allesamt keine Zweiteilung möglich erscheinen lassen.^[37]

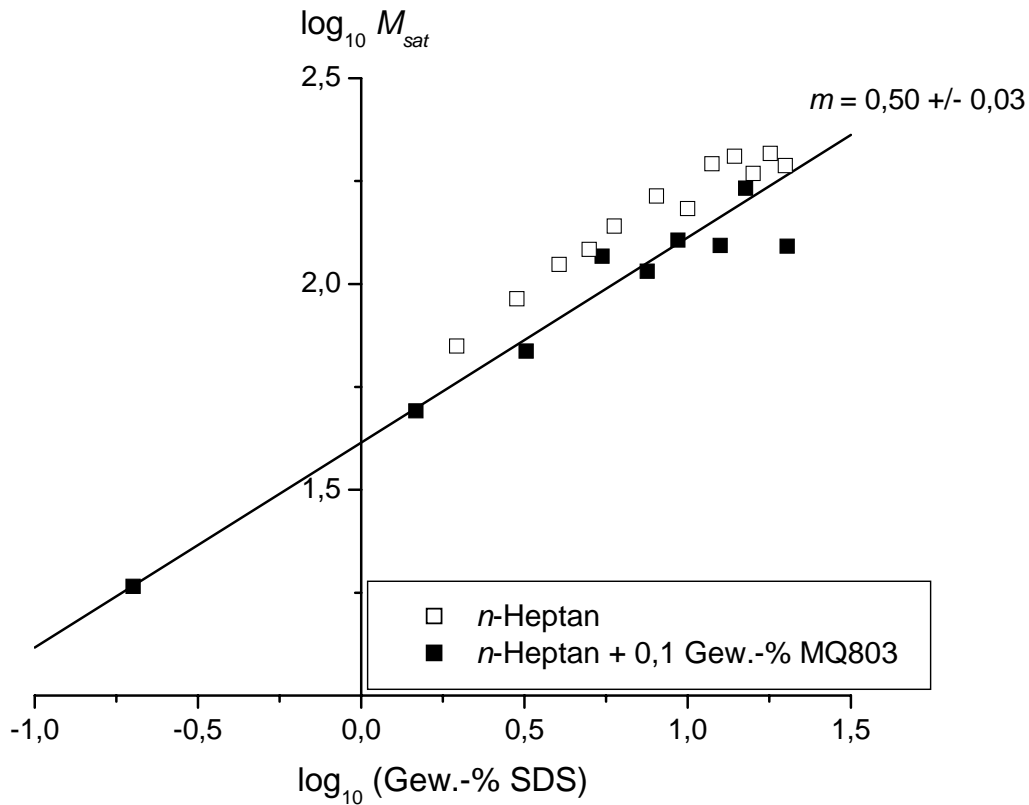


Abb. 6.31: Phasendiagramm des Gelsystems n -Heptan + 0,1 Gew.-% MQ803/ Wasser/ SDS, doppelt logarithmische Auftragung

Um den Einfluss von silikatischen Zusätzen zu den Ölkomponenten auf die Gelstabilität systematisch auch unter Berücksichtigung von Kombinationen dieser Additive schnell zu erfassen, kann auf die Aufnahme vollständiger Phasendiagramme verzichtet werden. Da die Phasenverläufe in der Regel zumeist gut separiert vorliegen, genügt es für vergleichende Aussagen die Werte für M_{sat} bei einer vorgegebenen Tensidkonzentration zu determinieren. Für die in Abb. 6.32 dargestellte Übersicht wurde daher durchgängig der Sättigungswert M_{sat} einer wässrigen Lösung mit einem SDS-Gehalt von 15,1 Gew.-% zugrunde gelegt.

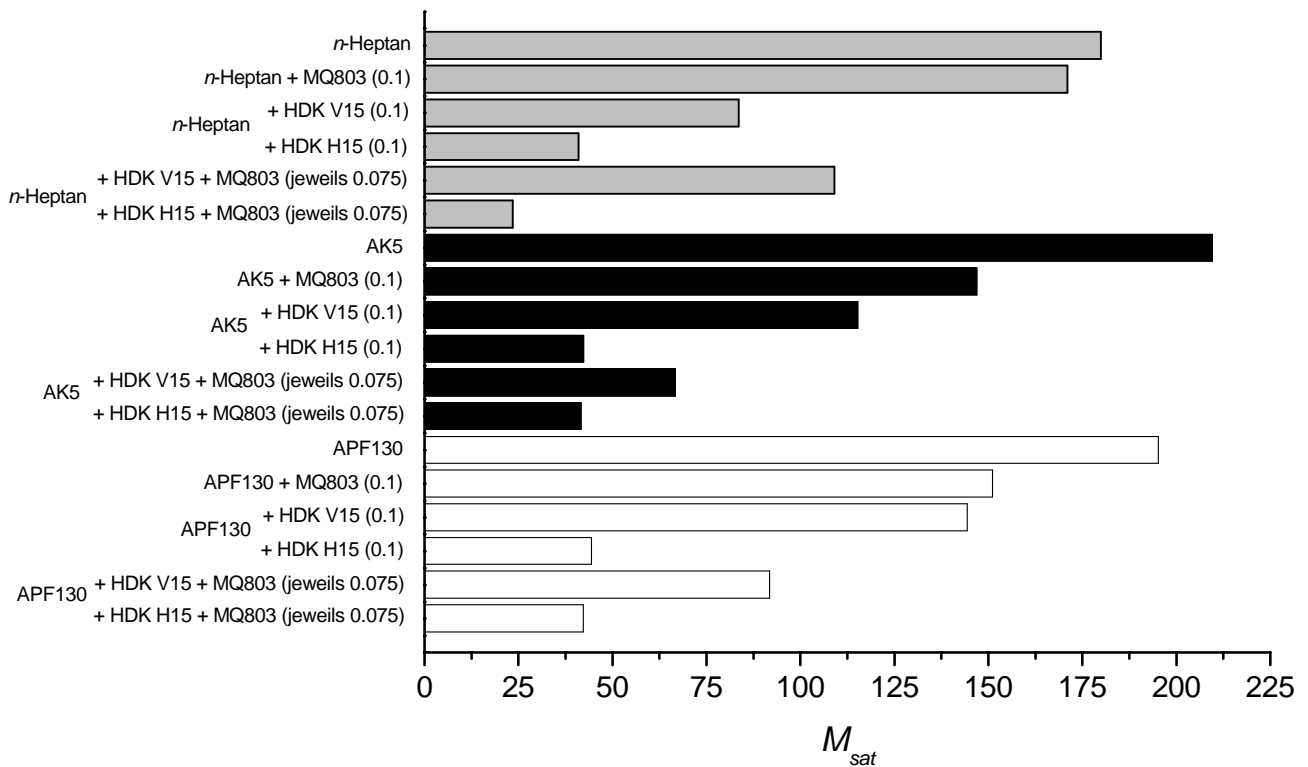


Abb. 6.32: Überblick über die M_{sat} -Werte silikonölreicher Gele aus 15,1 Gew.-% SDS-Lösung und verschiedenen silikatischen Öldispersionen. Die Angaben in Klammern beziehen sich auf den eingesetzten Gewichtsanteil der jeweiligen Komponente im Öl.

Die nach zunehmender Destabilisierung der erhaltenen Gele geordnete Reihenfolge der untersuchten, in das Öl implementierten Zusätze stimmt für die beiden Silikonöle überein:

$$\text{ohne Zusatz} < \text{MQ803} < \text{HDK V15} < \text{HDK V15} + \text{MQ803} < \text{HDK H15} \approx \text{HDK H15} + \text{MQ803}$$

Bei der Bewertung der Resultate für das *n*-Heptan-System muss berücksichtigt werden, dass die Dispergierung der hydrophilen Kieselsäure HDK V15 hier nur unzureichend gelingt. Selbst nach längerer Homogenisierung sind noch deutlich sichtbar größere Teilchen enthalten, die zu einer starken Sedimentation neigen.

Eine entsprechende Übersicht auf der Basis einer wässrigen Lösung eines TX-100-Gehalts von 15,0 Gew.-% ist in Abb. 6.33 wiedergegeben.

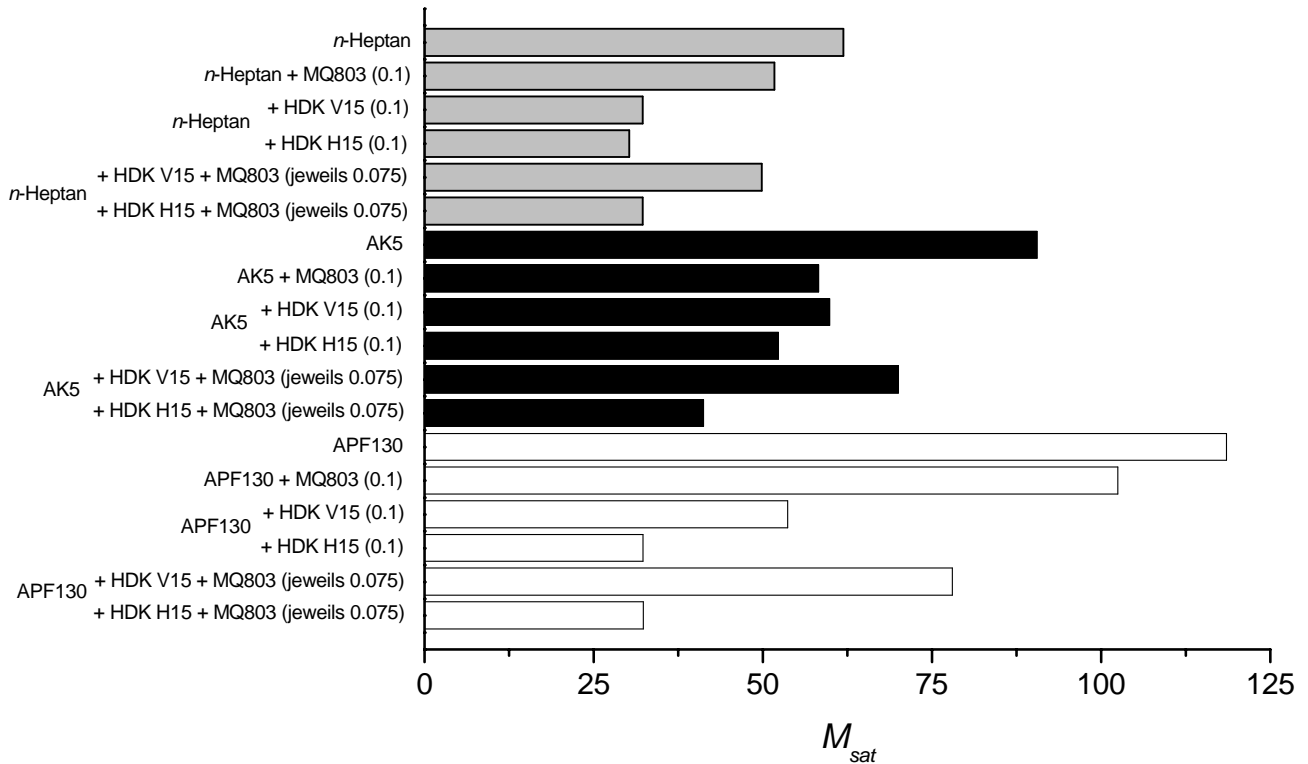


Abb. 6.33: Überblick über die M_{sat} -Werte silikonölreicher Gele aus 15,0 Gew.-% TX-100-Lösung und verschiedenen silikatischen Öldispersionen. Die Angaben in Klammern beziehen sich auf den eingesetzten Gewichtsanteil der jeweiligen Komponente im Öl.

Eine für beide Silikonöle gültige Rangfolge der erwirkten Destabilisierung durch Zusatz silikatischer Komponenten wie im SDS-System lässt sich hier nicht erkennen. Auffällig ist jedoch, dass eine Kombination aus HDK V15 und MQ803 für TX-100 keine Herabsetzung von M_{sat} gegenüber der Dispersion von nur HDK V15, sondern sogar einen Anstieg der M_{sat} -Werte bewirkt.

6.2.2 Bewertung eines Wirkungssynergismus

Die im Rahmen der Charakterisierung des Schaumverhaltens von Tensidlösungen unter Zusatz von Silikonöl-Compounds (Kap. 5) sowie der Untersuchungen zum Phasenverhalten silikonölreicher Gele gewonnenen Ergebnisse zur Wirkung von Kieselsäure/ Silikonharz-Kombinationen (Kap. 6.2.1) veranlassen zu einer eingehenderen Prüfung eines möglichen Wirkungssynergismus zwischen diesen beiden Spezies auf die Destabilisierung von silikonölreichen Gelen.

Zu diesem Zweck erfolgte eine Gegenüberstellung der Werte für M_{sat} von Öl-Compounds mit

- 0,1 Gew.-% MQ803
- 0,1 Gew.-% HDK V15
- 0,1 Gew.-% HDK H15
- 0,1 Gew.-% HDK V15 + 0,1 Gew.-% MQ803
- 0,1 Gew.-% HDK H15 + 0,1 Gew.-% MQ803

Die Bewertung einer möglichen synergistischen Wirkung der Kombination aus zwei Komponenten erfolgt dann analog zu den Überlegungen aus Kap. 5.1.2 c) (S. 84). Der FS -Faktor für die silikonöltreichen Gele lautet dann:

$$FS = \frac{M_{sat}^{HDK} \cdot M_{sat}^{MQ803}}{M_{sat}^{HDK+MQ803} \cdot M_{sat}^{reines\text{Öl}}} \quad (6.11)$$

Ist $FS > 1$, liegt ein Wirkungssynergismus zwischen HDK und MQ803 vor, da dann die Herabsetzung von M_{sat} stärker ausfällt, als unter der Annahme einer rein additiven Wirkung der beiden Einzelkomponenten zu erwarten wäre.

Experimentell wurden die Bestimmungen von M_{sat} auf der Grundlage von wässrigen Lösungen mit 15,0 Gew.-% SDS bzw. 15,0 Gew.-% TX-100 durchgeführt (Abb. 6.34 und Abb. 6.35). Der Erwartungswert für die additive HDK/MQ-Wirkung wurde unter der Annahme eines experimentellen Fehlers in M_{sat} von 10 % berechnet. Die Fehlergrenzen sind entsprechend eingezeichnet. Auch die Fehlerbalken der tatsächlichen M_{sat} -Werte im HDK/MQ-System (entsprechend 10 % Toleranz) sind dargestellt.

Eine Übersicht der Synergismus-Bewertungen ist in Tab. 6.4 gegeben. Die teilweise gefundenen negativen Beeinflussungen sind aber nur schwach ausgeprägt und könnten bei grober Betrachtung auch als „0“ (kein signifikanter Effekt der Kombination) bewertet werden.

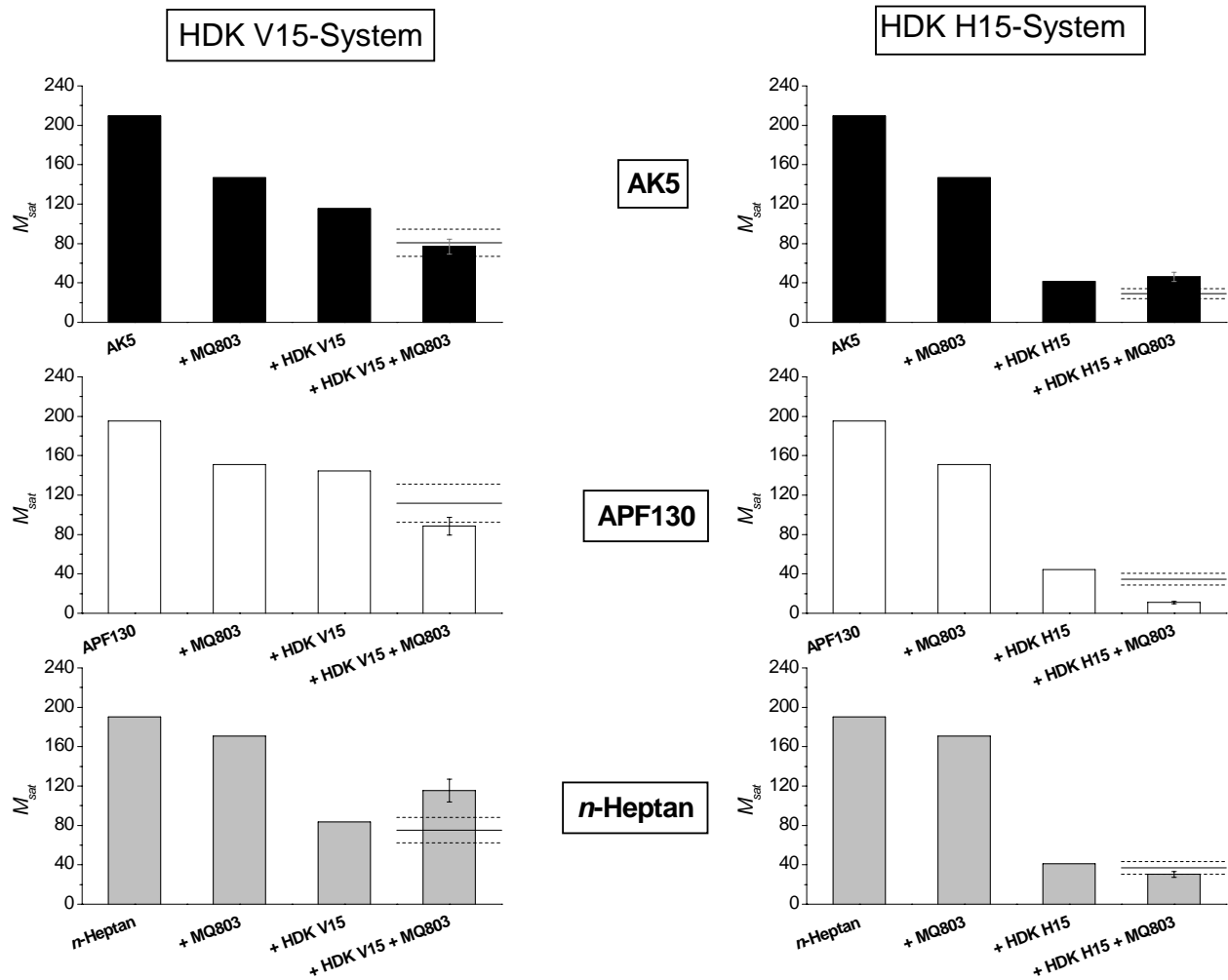


Abb. 6.34: Übersicht über die Untersuchungen zur Bewertung eines Wirkungssynergismus zwischen HDK und MQ803 im System Öl/ Wasser/ SDS (15,0 Gew.-%)

15,0 Gew.-% SDS

	HDK V15/ MQ	HDK H15/ MQ
AK5	0 (1,05 ± 0,21)	– (0,63 ± 0,13)
APF130	0 (1,26 ± 0,26)	+ (3,16 ± 0,64)
n-Heptan	– (0,65 ± 0,13)	0 (1,22 ± 0,24)

Tab. 6.3: Übersicht über die Untersuchungen zur Bewertung eines HDK/ MQ-Synergismus im SDS-System (0 = kein signifikanter Effekt der Kombination; + = synergistische Wirkung; – = negative synergistische Wirkung); *FS*-Werte in Klammern

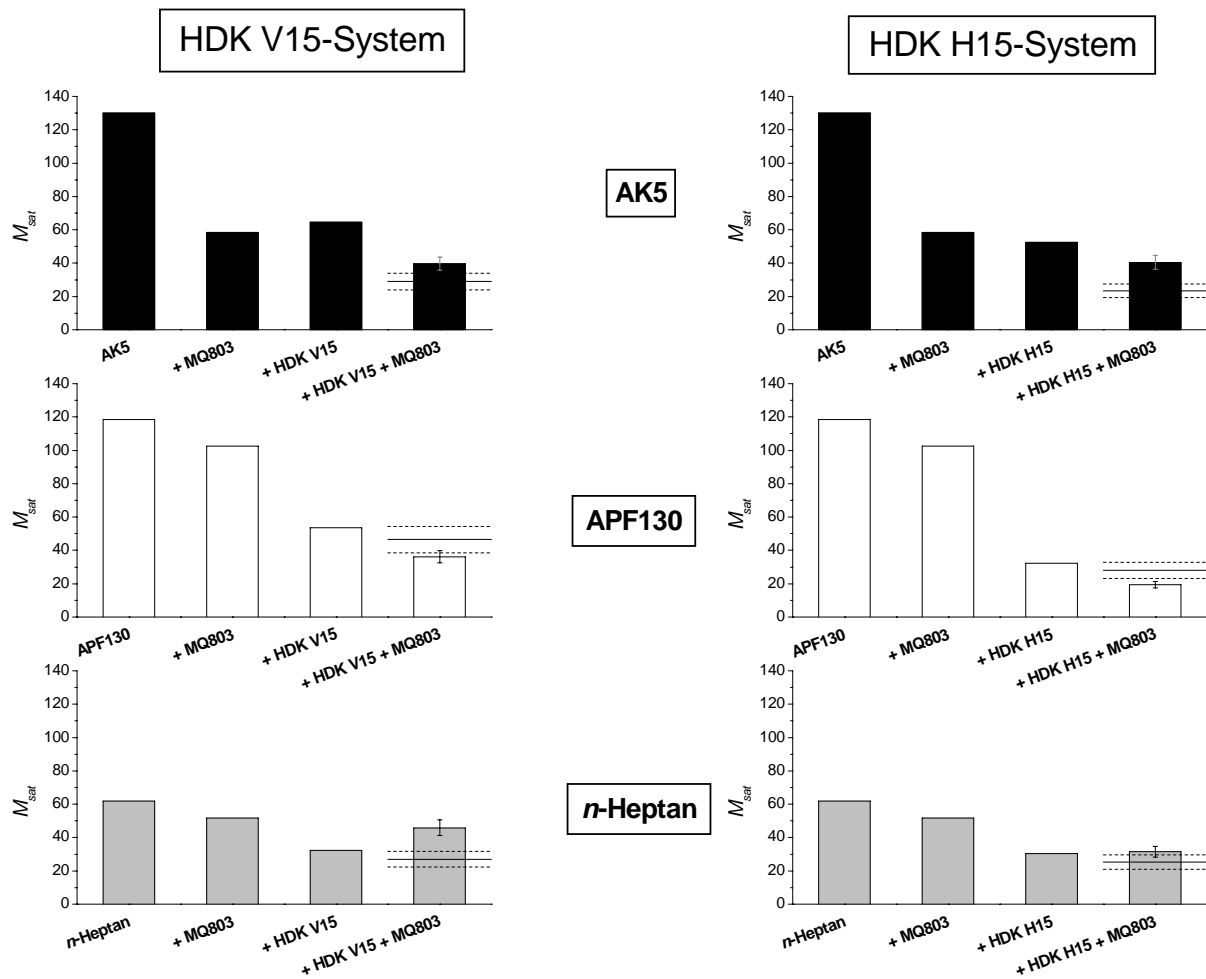


Abb. 6.35: Übersicht über die Untersuchungen zur Bewertung eines Wirkungssynergismus zwischen HDK und MQ803 im System Öl/ Wasser/ TX-100 (15,0 Gew.-%)

15,0 Gew.-% TX-100

	HDK V15/ MQ	HDK H15/ MQ
AK5	– (0,73 ± 0,15)	– (0,58 ± 0,12)
APF130	0 (1,28 ± 0,26)	+ (1,45 ± 0,29)
n-Heptan	– (0,59 ± 0,12)	0 (0,80 ± 0,16)

Tab. 6.4: Übersicht über die Untersuchungen zur Bewertung eines HDK/ MQ-Synergismus im TX-100-System (0 = kein signifikanter Effekt der Kombination; + = synergistische Wirkung; – = negative synergistische Wirkung); *FS*-Werte in Klammern

Zusammenfassend kann bzgl. der Synergismus-Bewertung festgehalten werden, dass eine für alle untersuchten Öle gültige Wirkung der HDK/ MQ-Kombinationen nicht beobachtet werden kann. Die Resultate entsprechen einander qualitativ sehr gut im Vergleich der beiden Tensidlösungen.

Deutlich kann man erkennen, dass ausschließlich die Kombination aus HDK H15 und MQ803 im PPMS-Öl APF130 in *beiden* Tensidsystemen signifikant einen synergistischen Effekt aufweist. Hingegen offenbart dieselbe Kombination im PDMS-Öl AK5 einen starken negativen Synergismus in Form einer Erhöhung von M_{sat} .

Die Tatsache, dass die M_{sat} -Werte im System *n*-Heptan + HDK V15 + MQ803 einen ausgeprägten negativen Synergismus zeigen, könnte hingegen der Tatsache der oben bereits erwähnten schlechten Dispergierbarkeit der Kieselsäure-Partikel geschuldet sein und soll hier nicht vertieft diskutiert werden.

6.2.3 Einfluss eines variierenden Gewichtsanteils silikatischer Komponenten auf die Gelstabilität

Anhand ausgewählter Beispiele soll eine Quantifizierung des Einflusses variabler Gewichtsanteile der in den Silikonöl-Compounds implementierten silikatischen Komponenten vorgenommen werden.

Hierzu wurden gesättigte Gele auf der Basis wässriger Lösungen mit 15,1 Gew.-% SDS bzw. 15,0 Gew.-% TX-100 erzeugt. Der Gehalt der in den Öl-Compounds enthaltenen silikatischen Spezies wurde dabei jeweils variiert. Die erhaltenen Werte für M_{sat} wurden als Funktion des Füllstoffgehalts aufgetragen (Abb. 6.36 bis Abb. 6.39).

Die Abhängigkeit der Gelstabilität vom Gehalt der silikatischen Komponente im Silikonöl-Compound lässt sich für die Implementierung der hydrophilen Kieselsäure HDK V15 im untersuchten Bereich in sehr guter Näherung mit einem exponentiellen Abfall bis zu einem Grenzwert $M_{sat,grenz}$ beschreiben (Abb. 6.36).

Eine entsprechende Gesetzmäßigkeit kann hingegen für den Zusatz hydrophober Kieselsäure HDK H15 nicht abgeleitet werden. Eine Linearisierung der Relation zwischen M_{sat} und $c_{HDK\ H15}$ lässt sich jedoch gewinnen durch eine halblogarithmische Auftragung gemäß Abb. 6.37, rechts. Eine Extrapolation dieser Linearität auf $M_{sat} = 0$ liefert einen Wert für den HDK-Gehalt von $c_{HDK\ H15}^0 = 2,00$ Gew.-%. Auffällig ist darüber hinaus, dass bereits geringe Mengen von HDK H15 eine sehr starke Destabilisierung der Gele bewirken.

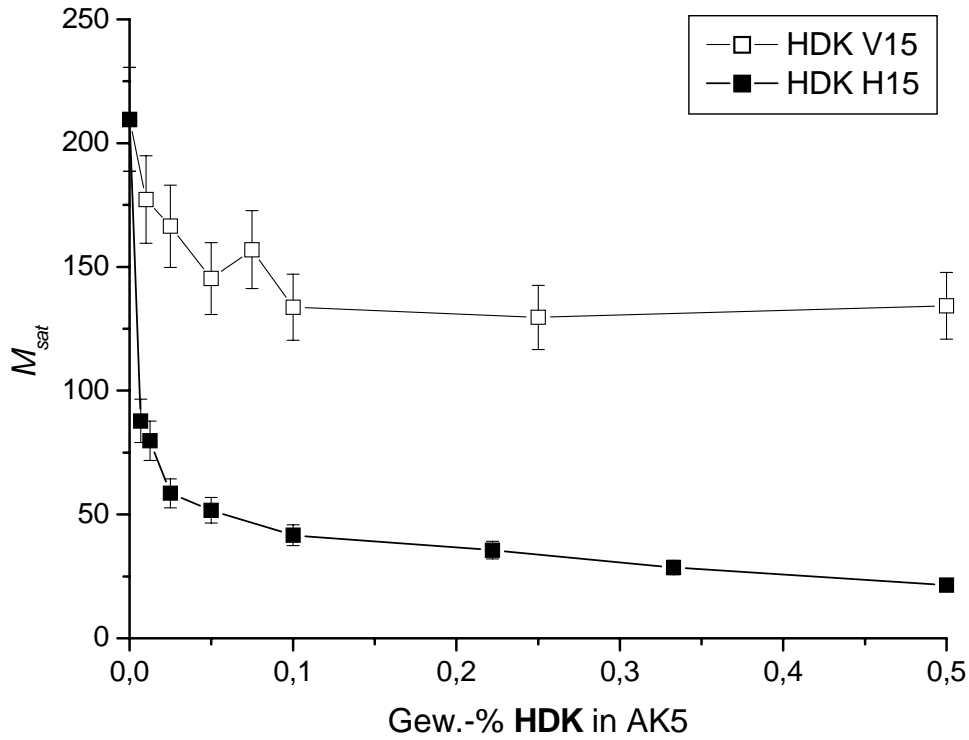


Abb. 6.36: Abhängigkeit von M_{sat} vom Anteil an **HDK V15** bzw. **HDK H15** im System PDMS-Öl AK5 + HDK/ Wasser/ 15,1 Gew.-% SDS

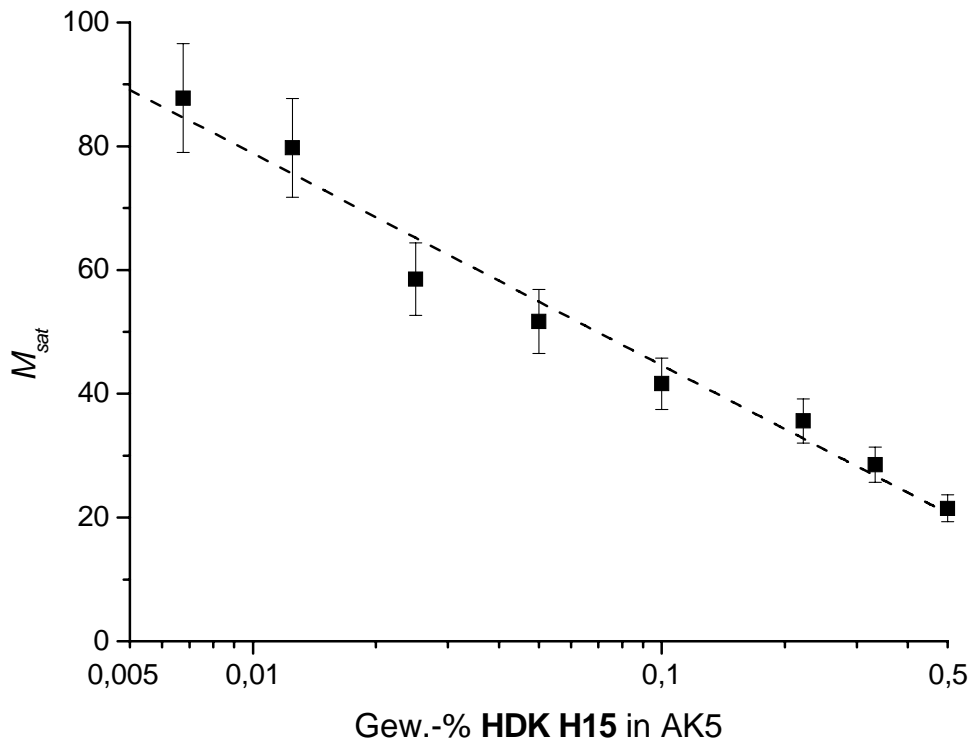


Abb. 6.37: Lineare Abhängigkeit von M_{sat} vom Logarithmus des Anteils an HDK H15 im System PDMS-Öl AK5 + HDK H15/ Wasser/ 15,1 Gew.-% SDS

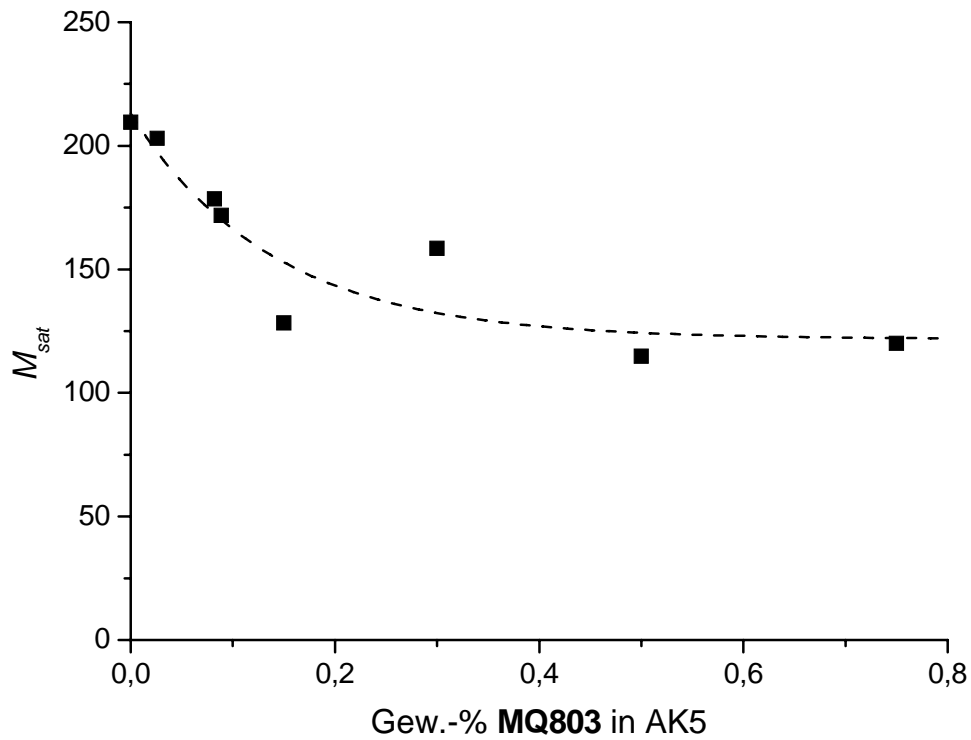


Abb. 6.38: Abhängigkeit von M_{sat} vom Anteil an MQ803 im System PDMS-Öl AK5 + MQ803/ Wasser/ 15,1 Gew.-% SDS

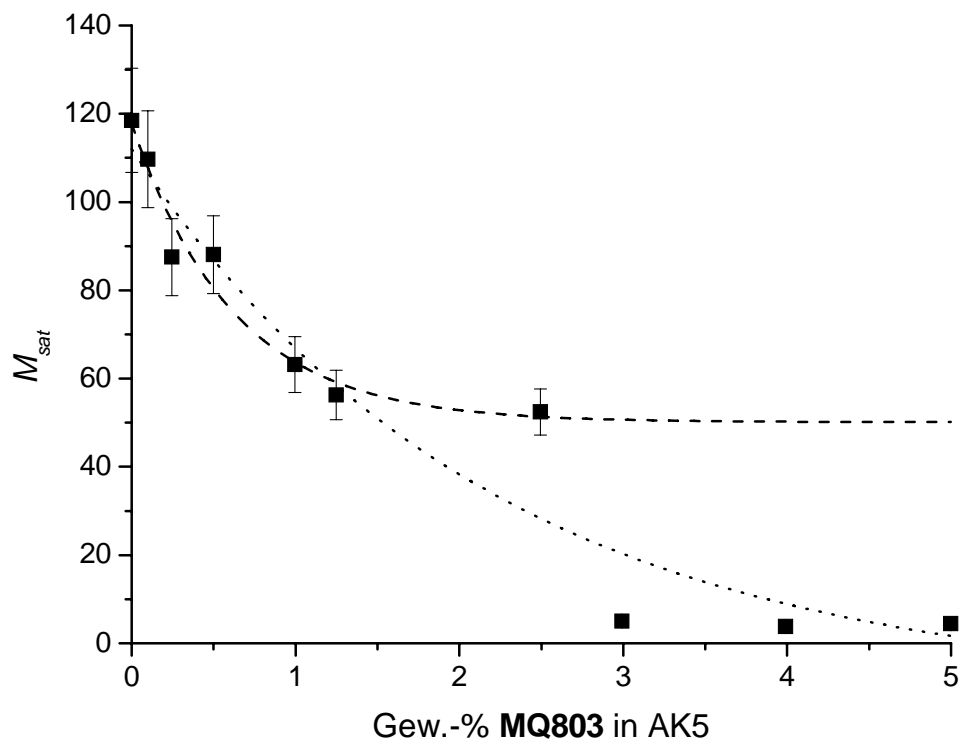


Abb. 6.39: Abhängigkeit von M_{sat} vom Anteil an MQ803 im System PDMS-Öl AK5 + MQ803/ Wasser/ 15,0 Gew.-% TX-100

Wie den Abb. 6.38 und Abb. 6.39 zu entnehmen ist, folgt auch bei Zusatz von MQ803 zum PDMS-Öl AK5 die mit steigendem Silikonharz-Gehalt abnehmende Gelstabilität einem exponentiellen Gesetz. Dies konnte im SDS-System für Gewichtsanteile von MQ803 bis 0,75 Gew.-%, im TX-100-System bis 2,50 Gew.-% gezeigt werden. Bei $c_{MQ} \geq 3,0$ Gew.-% erfolgt eine abrupte Abnahme der erzielbaren M_{sat} -Werte, die darüber hinaus bis $c_{MQ} = 5,0$ Gew.-% konstant bleiben. Wie aus der Darstellung in Abb. 6.39 hervorgeht, ist eine Einbeziehung der M_{sat} -Werte in den exponentiellen Zusammenhang für $c_{MQ} \geq 3,0$ Gew.-% nicht sinnvoll.

6.2.4 Einfluss von Lagerungsdauer/ Erhitzungszeit der Silikonöl-Compounds auf die Gelstabilität

Die Phasendiagramme aus Abb. 6.26 legen nahe, dass eine Modifikation der Silikonöl-Compounds mit zunehmendem Alter dahingehend erfolgen kann, dass deren Fähigkeit zur Herabsetzung der Gelstabilitäten zunimmt.

Dieses Verhalten konnte auch unter Verwendung von AluC-Partikeln als nicht-silikatischem Zusatz beobachtet werden (Abb. 6.40). Hier verläuft die Abnahme von M_{sat} gemäß einer exponentiellen Abhängigkeit von der Lagerungsdauer des Compounds.

Um den Effekt, den die Lagerung auf die geldestabilisierenden Eigenschaften von Silikonöl-Compounds nimmt, systematisch zu erfassen, wurden ausgewählte Compounds bei 100 °C gelagert und über einen Zeitraum von mehreren Tagen regelmäßig die jeweiligen M_{sat} -Werte im System Silikonöl-Compound/ Wasser/ 15,1 Gew.-% SDS bestimmt (Abb. 6.41 und Abb. 6.42). Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass durch die Anwendung erhöhter Temperaturen die Ausbildung des zu beobachtenden Effekts beschleunigt wird.

Aus Abb. 6.41 und Abb. 6.42 geht hervor, dass in beiden Ölsystemen (AK5 und APF130), abgesehen von den Mischungen mit lediglich dem Silikonharz MQ803, alle Compounds eine deutliche Zunahme ihrer jeweiligen geldestabilisierenden Eigenschaften mit zunehmender Lagerungsdauer zeigen.

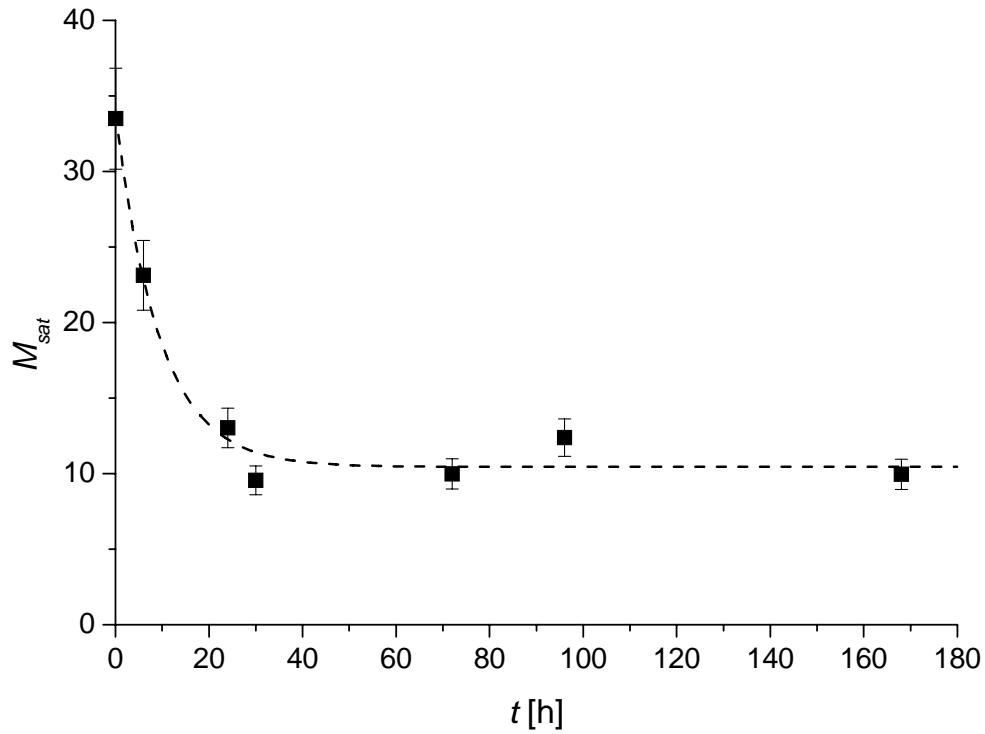


Abb. 6.40: Abhängigkeit von M_{sat} im System AK5 + 0,1 Gew.-% AluC/ Wasser/ 9,3 Gew.-% SDS von der Lagerungsdauer des Silikonöl-Compounds bei Raumtemperatur

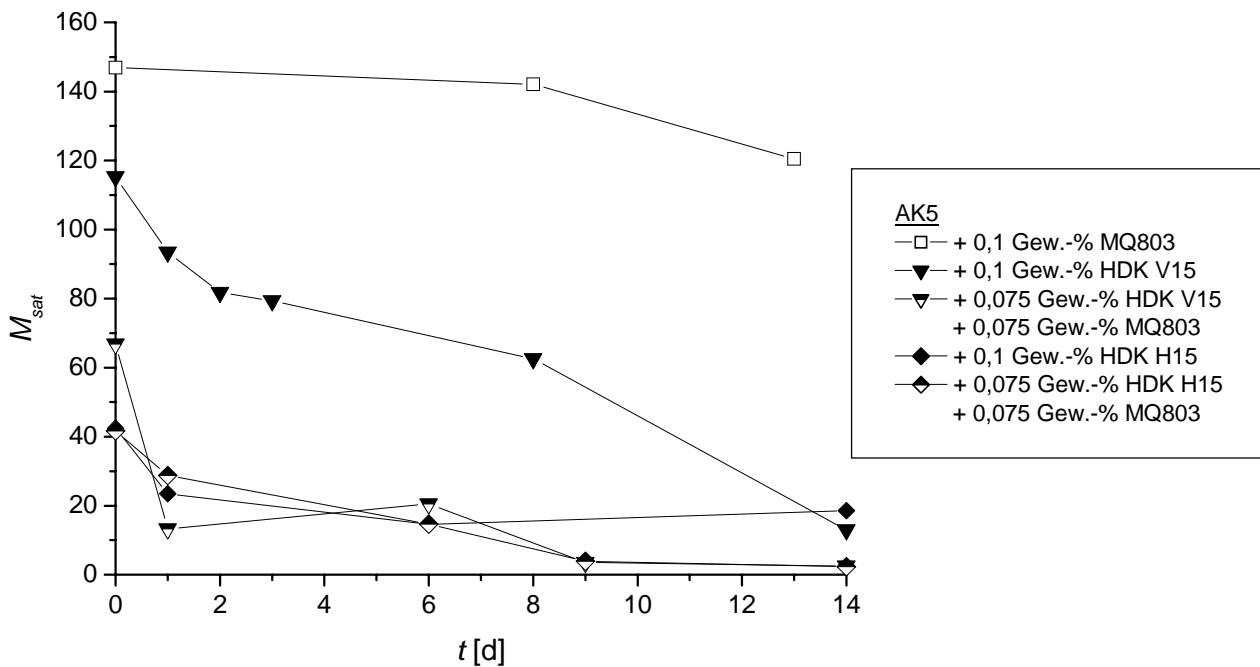


Abb. 6.41: Abhängigkeit der M_{sat} -Werte im System AK5/ Wasser/ 15,1 Gew.-% SDS von der Lagerungsdauer verschiedener Silikonöl-Compounds bei 100 °C

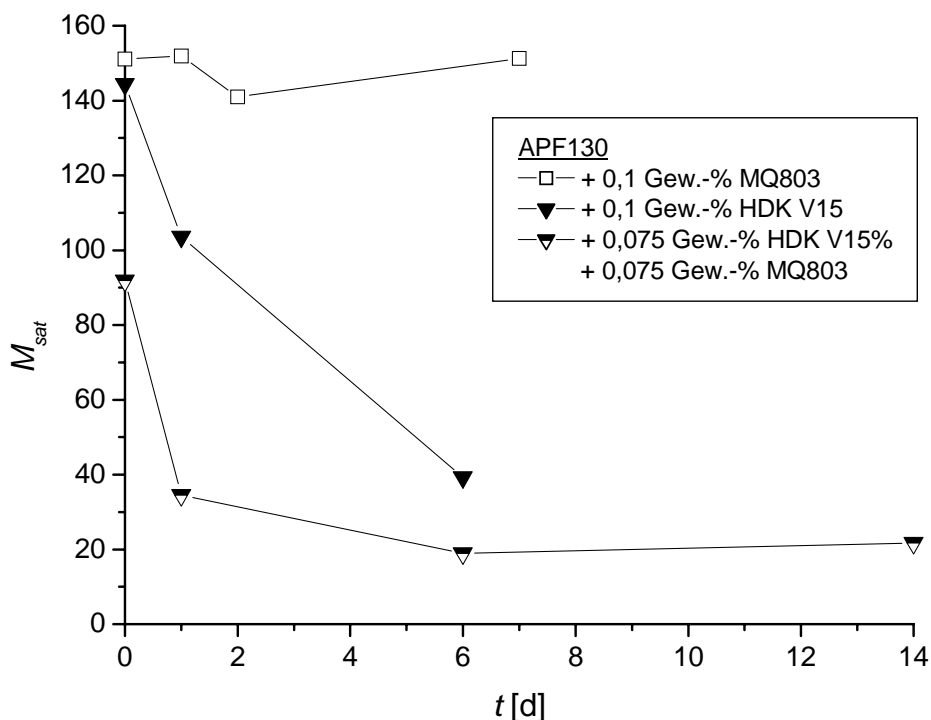


Abb. 6.42: Abhängigkeit der M_{sat} -Werte im System APF130/ Wasser/ 15,1 Gew.-% SDS von der Lagerungsdauer verschiedener Silikonöl-Compounds bei 100 °C

Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass im AK5-System (Abb. 6.41) die Kurvenverläufe für die Dispersionen von HDK H15 sowie HDK H15 + MQ803 im Rahmen des experimentellen Fehlers kongruent sind. Somit bestätigt sich also auch unter den Bedingungen der Lagerung bei 100 °C die oben erwähnte Beobachtung, dass diese beiden Komponenten keinerlei Wirkungssynergismus positiver oder negativer Art aufweisen (Kap. 6.2.2 und Abb. 6.33).

Demgegenüber kann ein sehr schnell erzielbarer Effekt der Lagerung bei 100 °C für die Compound-Kombination aus HDK V15 und MQ803 in beiden Ölen konstatiert werden. Binnen kurzer Zeit (ca. 1 d) demonstrieren diese Systeme ihre maximale geldestabilisierende Wirkung. Compounds, die nur HDK V15 enthalten hingegen, würden zur Erzielung derselben Wirkung Lagerungszeiten von ca. 8 – 14 d benötigen. Mithin induziert der Zusatz von MQ803 hier eine deutliche Beschleunigung der Ausbildung der geldestabilisierenden Eigenschaften von HDK V15-Compounds.

6.2.5 Langzeitstabilität von silikonölreichen Gelen bei Implementierung von Silikonharz

Bereits für kohlenwasserstoffreiche Gele konnte deren Langzeitstabilität bzw. problemlose Regenerierbarkeit demonstriert werden.^[37] Dieser Befund lässt sich nahtlos auf silikonölreiche Gele auf der Basis reiner Silikonöle übertragen. Selbst nach bis zu zwei Jahren Lagerungszeit können die partiell phasenseparierten Gele durch Schütteln wiederhergestellt werden.

Prinzipiell hat diese Beobachtung auch Gültigkeit für Gele auf der Basis von Silikonöl/ Kieselsäure-Dispersionen, wobei eine systematische Untersuchung hierzu nicht durchgeführt wurde.

Außergewöhnlich hingegen ist das Langzeitverhalten von Gelen in deren Ölphase Silikonharz MQ803 implementiert ist. Dieser Punkt wurde qualitativ näher beleuchtet.

Zunächst tritt als experimentelles Faktum deutlich hervor, dass der durch M_{sat} quantifizierte Sättigungspunkt solcher Gele für hohe Silikonharzgehalte ($> ca. 1 - 2 \text{ Gew.-%}$) weniger durch einen Überstand an überschüssigem Öl als vielmehr durch eine plötzliche irreversible Zerstörung von weiten Teilen der Gelstruktur erkennbar wird. Das heißt eine dauerhafte Stabilität gesättigter Gele mit hohen Silikonharzkonzentrationen ist nicht möglich.

Für Silikonharzgehalte zwischen $ca. 0,5$ und 1 Gew.-% hingegen zeigt sich, dass stabile gesättigte Gele hergestellt werden können, jedoch vom zugrundeliegenden Öl abhängig unterschiedlich lange Stabilitätsdauern aufweisen. So neigen PPMS-basierte Gele zu einem weit rascheren irreversiblen Zerfall in diesem Silikonharzintervall mit Lebenszeiten von weniger als einer Woche. PDMS-basierte Gele hingegen zeigen über mehrere Wochen keinerlei Anzeichen für einen Stabilitätsverlust.

Mit einer Silikonharzkonzentration von $0,1 \text{ Gew.-%}$ schließlich können wiederum Gele erzeugt werden, die selbst nach bis zu zwei Jahren wieder erfolgreich regeneriert werden können.

6.3 Zusammenfassung und Diskussion

Im vorliegenden Abschnitt konnte als grundlegendes Phänomen das für kohlenwasserstoffreiche Gele gefundene Quadratwurzelgesetz für den Zusammenhang zwischen Gelstabilität und Tensidkonzentration auch für Gele auf der Basis von Silikonölen bestätigt werden. Das Gesetz behält auch dann seine Gültigkeit, wenn silikatische Zusätze in der Ölphase dispergiert vorliegen. Oberhalb einer bestimmten Tensidkonzentration nimmt die Gelstabilität wieder ab. Dieser Bereich der Kurve wurde erstmals genauer charakterisiert. Es wurde gefunden, dass der absteigenden Ast mit der Tensidkonzentration skaliert gemäß $(c_T)^m$ mit $m = -1,44$ bis $-1,01$.

Systematisch erfasst wurde weiterhin die Abhängigkeit von M_{sat} von der Viskosität der zugrundeliegenden Tensidlösung. Dabei konnte mit sehr guter Genauigkeit ein Zusammenhang der Form

$$M_{sat} \propto \frac{1}{\sqrt{\eta}}$$

ermittelt werden.

Am Beispiel von PDMS-Ölen unterschiedlicher Viskosität wurde gefunden, dass die Ölsättigung der Gele mit der Viskosität bis zu einem Maximum ansteigt, um dann bei weiterer Viskositätserhöhung wieder abzufallen.

Die Untersuchungen von bifluiden Schäumen erwiesen sich als geeignete Methode, das Grenzflächenverhalten zwischen Silikonöl-Compounds und Tensidlösungen zu studieren.

Folgt man den Ausführungen von *Dippenaar et al.*^[169] bzw. *Sebba*^[5], existiert eine Äquivalenz der Mechanismen der Schaumdestabilisierung durch hydrophobe Partikel in Gas/ Flüssigkeitsschäumen sowie in *biliquid foams*. Das folgende Verhalten wurde dabei beobachtet.

Die Abhängigkeit des Phasenverhaltens vom Hydrophobierungsgrad der in die Öle implementierten Partikel bestätigt die Bedeutung der Partikelhydrophobie für die Destabilisierung von *biliquid foams*.

Die Zugabe von Silikonharz zu den Ölen bewirkt nur marginale Verringerungen der maximalen Ölsättigung. Oberhalb einer Grenzkonzentration zieht die Zugabe des Silikonharzes aber eine starke Herabsetzung der Lebensdauer der Gele nach sich. Dieser Effekt ist für die PPMS-Öle stärker ausgeprägt als für die PDMS-Öle.

Wie erwartet verringert die Zugabe hydrophober Partikel die Stabilität der Gele signifikant. Nur im PPMS-Öl mit darin implementierten *per se* hydrophoben Partikeln wurde eine synergistische Wirkung mit Silikonharz festgestellt.

Hydrophile Partikel erreichen durch thermische Behandlung bei Gegenwart von Silikonharz schnell eine enorme geldestabilisierende Wirkung.

Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte experimentelle Befund, der die Beziehung

$$\langle R \rangle \propto \frac{1}{\sqrt{c_T}} \quad (6.12)$$

zwischen dem mittleren Tröpfchenradius und der Tensidkonzentration herstellt, ermöglicht zusammen mit dem experimentell gefundenen Quadratwurzelverhalten

$$M_{sat} \propto \sqrt{c_T} \quad (6.13)$$

im Folgenden einen tiefergehenden Einblick in das Verhalten des Gelsystems im Sättigungsbereich:

die Schaumpolyeder können in sehr guter Näherung als Kugeln mit dem Radius R beschrieben werden. Dann gilt für das gesamte Volumen V des Schaumsystems

$$V = N \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (6.14)$$

Die Raumfüllung ist vollständig, weil im Schaumsystem Polyeder und keine unverzerrten Kugeln vorliegen.

Für die gesamte Schaumoberfläche A gilt

$$A = N \cdot 4\pi R^2 \quad (6.15)$$

Daraus folgt

$$\frac{A}{V} = \frac{3}{R} \quad (6.16)$$

Mit dem experimentell gefundenen Gesetz für die Schaumzellenradien (Gl. (6.12)) folgt dann

$$\frac{A}{V} \propto \sqrt{c_T} \quad (6.17)$$

Dies bedeutet, dass die Schaumoberfläche genauso wächst wie M_{sat} , d.h.

$$\frac{A}{V} \propto M_{sat} \quad (6.18)$$

Ein interessanter Zusammenhang wird erhalten, wenn man nicht die Tensidkonzentration im Wasser, sondern stattdessen den Tensidanteil im gesamten Gel, das heißt den Massenbruch des Tensids $\omega_{T,Schaum}$ im ternären System, betrachtet.

Für den Tensidmassenbruch im Gel $\omega_{T,Schaum}$ gilt

$$\omega_{T,Schaum} = \frac{c_{T,Wasser}}{M_{sat} + 1} \quad (6.19)$$

Mit $M_{sat} \gg 1$ und Gl. (6.13) folgt hieraus

$$\omega_{T,Schaum} \propto \sqrt{c_T^{\text{Wasser}}} \quad (6.20)$$

Dies bedeutet, dass das Verhältnis aus gesamter Schaumoberfläche und Zahl der Tensidmoleküle einen Wert annimmt, der unabhängig von der Einwaagekonzentration des Tensids in der wässrigen Phase konstant bleibt.

Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, weil bei den ölreichen Gelen nahezu die gesamte Tensidmenge in der Volumenphase verbleibt. Der Tensidanteil in der Grenzfläche ist zu vernachlässigen.

7 Untersuchungen zur Stabilität wasserreicher Gele

In Anlehnung an die Ausführungen in Kap. 6 sollte die Fragestellung geklärt werden, ob Silikonöle eine geeignete Basis darstellen, um wasserreiche Gele, die quasi als zu den ölreichen Gelen inverse Systeme betrachtet werden können, herzustellen. Für Kohlenwasserstoffe konnte dies bereits erfolgreich gezeigt werden.^[103]

Das im Folgenden eingesetzte Verfahren zur Erzeugung wasserreicher Gele entspricht dem in Kap. 3.4.2 Beschriebenen und prinzipiell in dieser Art auch für die silikonölreichen Gele Angewandten. Im Unterschied dazu wird jedoch mit $m = \text{ca. } 1,0 \text{ g}$ eine größere Menge der aufzuschüttelnden Öl/ Tensidlösung vorgelegt. Dieser Ausgangslösung fügt man unter fortgesetztem Schütteln nur tropfenweise Wasser zu, da der Sättigungspunkt dieser Systeme bereits bei geringer Wasserzugabe erreicht wird. Im Gegensatz zu den silikonölreichen Gelen kennzeichnet sich der Sättigungspunkt hier durch ein schlagartiges Aufreißen der Gelstruktur und eine damit einhergehende deutliche Abnahme der Viskosität der Dispersion bei Überschreiten des besagten Punktes.

Entsprechend Gl. (6.1) erfolgt die Quantifizierung des Sättigungspunktes für die wasserreichen Systeme gemäß

$$M_{sat} = \frac{m_1}{m_2} \quad (7.1)$$

m_1 : Masse der Wasserphase, d.h. der die diskontinuierliche Phase konstituierenden Komponente

m_2 : Masse der Öl/ Tensidphase, d.h. der die kontinuierliche Phase konstituierenden Komponente

Die Charakterisierung wasserreicher Gelsysteme auf der Grundlage des PPMS-Öls APF130 und der nichtionischen Tenside Arkopal 040 und Arkopal 050 ist in Abb. 7.1 und Abb. 7.2 dargestellt.

Es fällt auf, dass die Aufnahmefähigkeit der erzeugten Gele für Wasser äußerst gering ist im Vergleich zu den wasserreichen Gelen auf der Grundlage von Kohlenwasserstoffen, die Werte für M_{sat} von bis zu $M_{sat} = \text{ca. } 350$ aufweisen können.^[103]

Weiterhin kann festgehalten werden, dass die Aufnahmefähigkeit für Wasser mit Arkopal 050 signifikant größer ist als mit Arkopal 040. Dies könnte im Zusammenhang mit der vergleichsweise höheren Hydrophilie von Arkopal 050 stehen.

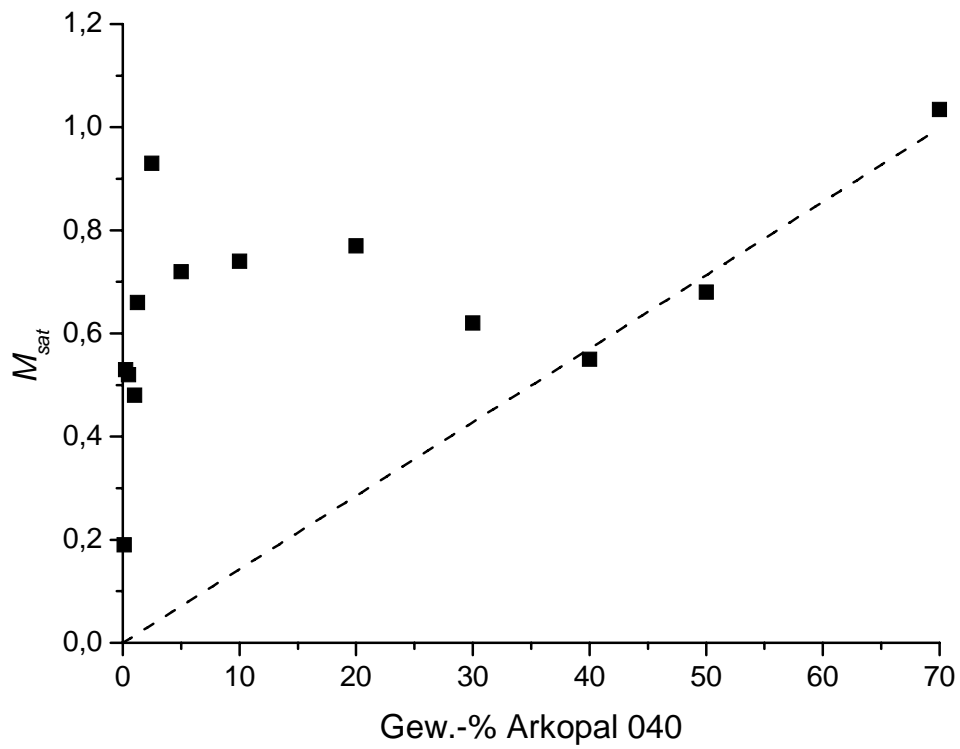


Abb. 7.1: Phasendiagramm des Gelsystems Wasser/ PPMS-Öl APF130/ Arkopal 040

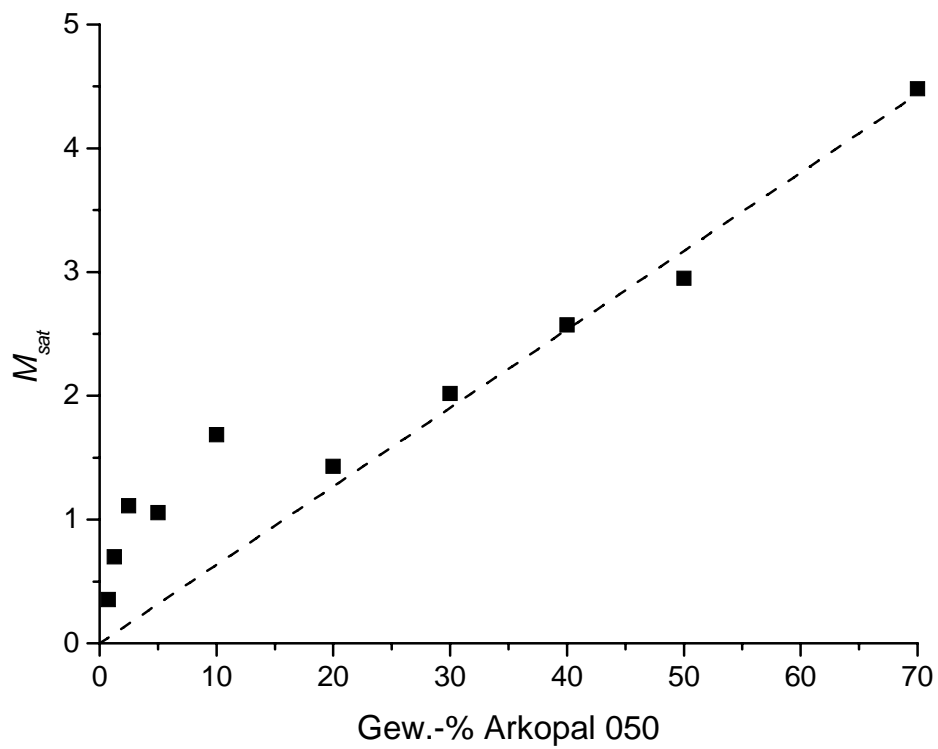


Abb. 7.2: Phasendiagramm des Gelsystems Wasser/ PPMS-Öl APF130/ Arkopal 050

Bei den wasserreichen Gelen mit eindispersierten Kohlenwasserstoffen wurde eine Proportionalität zwischen M_{sat} und dem Gewichtsanteil des Tensids im Öl gefunden.^[103] Bei den hier untersuchten Systemen wird diese ebenfalls beobachtet; allerdings erst oberhalb ca. 40 Gew.-% (Arkopal 040) bzw. oberhalb 15 Gew.-% (Arkopal 050). Bei geringeren Tensidkonzentrationen nimmt M_{sat} ähnlich wie bei den silikonölreichen Gelen zu. Es wird aber bereits bei etwa 5 Gew.-% des Tensids im Öl ein maximales Sättigungsverhältnis M_{sat} erreicht.

Die hergestellten wasserreichen Gele lassen des Weiteren keine gemäß den ölreichen Gelen beobachtbare Polyederschäumstruktur erkennen. Vielmehr liegen hier wegen des geringeren Gehalts an dispergierter Phase herkömmliche Emulsionsmuster vor.

Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen an silikonölreichen und wasserreichen Gelen ist die Tatsache, dass die Stabilität der wasserreichen Gele um ungefähr eine Größenordnung geringer ist als die der silikonölreichen Gele. Hieraus folgt, dass die Stabilität eines dünnen Wasserfilms in der Ölphase wesentlich höher ist als diejenige eines mit Tensid behafteten Ölfilms in der Wasserphase. Daraus kann man schließen, dass die Öl/ Wasser-Grenzfläche von der Ölseite aus leichter durchbrochen werden kann als von der Wasserseite aus. Wenn in der Volumenphase dispergierte Partikel sich der Öl/ Wasser-Grenzfläche nähern, ist dies mit der Annäherung der beiden Tensidfilme im Schaum zu vergleichen. Ein in Wasser dispergiertes Partikel sollte also bei der Annäherung an die Öl/ Wasser-Grenzfläche einen ähnlichen Effekt erzielen wie die Wechselwirkung zwischen den beiden benachbarten Filmen im ölreichen Gel. Umgekehrt sollte die Annäherung von im Öl dispergierten Partikeln an die Grenzfläche der Interaktion der beiden Tensidfilme wie beim wasserreichen Gel entsprechen. Der leichte Durchtritt von in Öl dispergierten SiO_2 -Partikeln in die Öl/ Wasser-Grenzfläche kann mit diesem Modell erklärt werden.

8 Kontaktwinkeluntersuchungen mit einer oder zwei flüssigen Phasen

Um die Wirkung von Kieselsäure-Partikeln bei der Entschäumung modellhaft zu untersuchen, wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Die SiO_2 -Partikel wurden durch ebene Glas- bzw. Quarz-Oberflächen ersetzt. Das Benetzungsverhalten kann dann anhand der Kontaktwinkel in den Dreiphasensystemen *wässrige Lösung/ Silikonöl/ Glas* sowie *Luft/ Silikonöl/ Glas* untersucht werden.

Für diese Untersuchungen wurde also eine experimentelle Realisation gewählt, die als Modellsystem für die Prozesse, die auf mesoskopischer Ebene im Rahmen der Schaumdestabilisierung durch Silikonöl-Compounds vonstatten gehen, fungiert. Die gezielte Modifikation von unbehandelten Glasoberflächen, die als Modell für hydrophile silikatische Partikel betrachtet werden, durch Hydrophobierung mittels Silikonölen oder zusätzliche Behandlung mit Silikonharzen soll hierbei eine Simulation des Verhaltens von Silikonöl-Compounds in der jeweiligen Dreiphasenbetrachtung gestatten.

Die Methoden zur Probenpräparation sowie die Vorgehensweise zur Ermittlung der Kontaktwinkelwerte sind in Kap. 3.6 detailliert beschrieben.

8.1 Benetzungsverhalten auf hydrophilen Glasoberflächen

Hydrophile Kalk-Natron-Glasoberflächen zeigen ein nahezu identisches Benetzungsverhalten wie entsprechende Quarzgläser. Für die folgenden Untersuchungen wurden Kalk-Natron-Gläser verwendet.

8.1.1 Benetzungsverhalten in Gegenwart von Luft als beteiligter Phase

Alle untersuchten Silikonöle benetzen die Glasoberfläche an Luft schnell und vollständig. Wie zu erwarten, benetzen Luftblasen, die von unten an die Glasoberfläche in Silikonöl herangeführt werden, dementsprechend nicht.

Reines Wasser zeigt keine vollständige Benetzung. Es stellt sich schnell ein Kontaktwinkel von $5,8^\circ$ ein. Wie erwartet, nimmt die Benetzung zu bei Verwendung von Tensidlösungen.

Wenn man aber eine Luftblase von unten an die hydrophile Glasoberfläche in Wasser oder einer Tensidlösung heranführt, wird keine Benetzung festgestellt. Die Luftblase rollt schnell in Richtung kleinster Neigungen der Glasoberfläche und taucht schließlich auf.

	Wasser	30 mM SDS	1 mM TX-100
Messung in Luft	$5,8^\circ \pm 0,7^\circ$	ca. $0,0^\circ$	ca. $0,0^\circ$
Messung in wässriger Phase	1)	1)	1)

¹⁾ Eine Benetzung findet nicht statt

Tab. 8.1: Kontaktwinkel θ durch die wässrige Phase auf hydrophilen Glasoberflächen gemessen in Luft bzw. in der wässrigen Phase

8.1.2 Benetzungsverhalten von Ölen bei wässriger Umgebungsphase

Eine Benetzung gründlich gereinigter hydrophiler Kalk-Natron-Glasoberflächen durch Silikonöl findet sowohl in reinem Wasser als auch in den Tensidlösungen 1 mM TX-100 sowie 30 mM SDS nicht statt. Dies äußert sich durch ein „Rollen“ von auf diesen Oberflächen aufgetragenen Öltropfen infolge kleinster Neigungen der Oberfläche.

Eine Benetzung wird nur möglich, wenn die Oberflächen hydrophob verunreinigt wurden und dadurch ihre hydrophilen Eigenschaften verloren haben.

Zur Entnetzung:

Da das Silikonöl bei Gegenwart von Wasser oder Tensidlösungen zu keiner Benetzung der hydrophilen Glasoberfläche fähig ist, wurde das Verhalten im umgekehrten System untersucht. Zu diesem Zweck wurden demnach zunächst die Glasoberflächen an der Luft mit Silikonöl benetzt. Daraufhin wurden die Objektträger in ein Wasserbad getaucht und der zeitliche Verlauf des Kontaktwinkels aufgezeichnet.

Das Ergebnis dieses Verfahrens für auf die hydrophile Oberfläche aufgetragenes Silikonöl APF130 in Wasser geht aus Abb. 8.1 hervor.

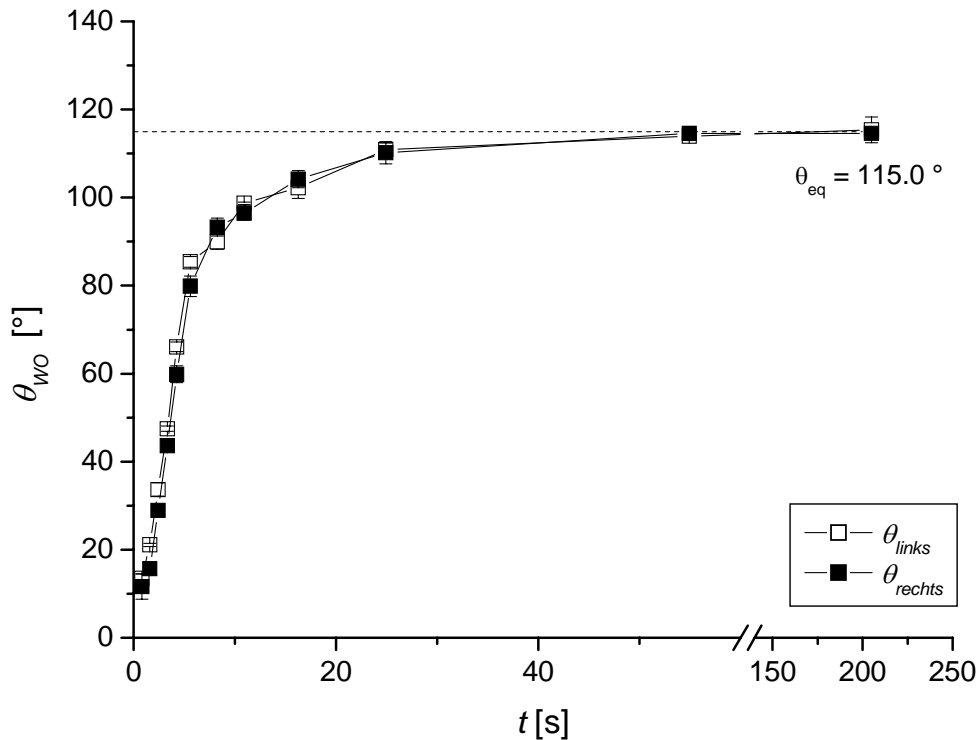


Abb. 8.1: Entnetzungscharakteristik – Kontaktwinkel θ durch die Ölphase (APF130) auf hydrophilen Glasoberflächen gemessen in Wasser im Rahmen eines Immersionsexperiments

Nach ca. 30 – 40 s hat sich ein Öltropfen gebildet. Der Kontaktwinkel nimmt dabei von $\theta = 0^\circ$ bis auf $\theta = 115^\circ$ zu. Eine weitere Vergrößerung des Kontaktwinkels erfolgt nicht. Dies bedeutet, dass eine teilweise Benetzung der hydrophilen Glasoberfläche durch Öl verbleibt.

Auch im System *1 mM TX-100/ APF130/ hydrophiles Glas* lässt sich dieses Verfahren anwenden. Es zeigt sich, dass der Kontaktwinkel hier einem Wert von $\theta \approx 125,0^\circ$ entgegenläuft. Zur Erinnerung sei darauf hingewiesen, dass eine Benetzung einer in die Tensidlösung getauchten Glasoberfläche durch Öl nicht erfolgt.

Dieses Verhalten beweist, dass bei der Benetzung kinetische Hemmungen eine dominierende Rolle spielen können. Die Glasoberfläche erhielt durch die erstmalige Benetzung mit dem Silikonöl ein zumindest schwach ausgeprägtes hydrophobes Verhalten.

8.1.3 Benetzungsverhalten durch Wasser oder Tensidlösungen an hydrophilen Glasoberflächen in Silikonöl

Um dieses Verhalten bei der teilweisen Benetzung genauer zu studieren, wurden die Objektträger mit der hydrophilen Glasoberfläche in Silikonöl gelegt und ihre Wechselwirkung mit aufgetragenen Tropfen aus Wasser oder Tensidlösungen untersucht.

8.1.3.1 Wirkung unaufgerauter Glasoberflächen

Untersucht wurde jeweils das Benetzungsverhalten von Tropfen aus reinem Wasser, aus 1 mM TX-100 sowie aus 30 mM SDS auf der Glasoberfläche im Silikonöl.

Der typische zeitliche Verlauf des durch die wässrige Phase gemessenen Kontaktwinkels θ sowie Tropfenbreite und -höhe gemessen vom Zeitpunkt des Kontaktes des Tropfens mit der Glasoberfläche ist für die einzelnen genannten wässrigen Systeme in Abb. 8.2 – Abb. 8.4 dargestellt.

Auffällig ist zunächst der beobachtete Umstand, dass die Benetzung der hydrophilen Glasoberfläche in den untersuchten Systemen nicht sofort, sondern stets erst mit einer gewissen Verzögerung nach dem ersten Kontakt der Tropfen ($t = 0$) mit der Glasoberfläche erfolgt.

Stellt man die Zeit, die vom erstmaligen Tropfen/ Oberflächen-Kontakt bis zur einsetzenden Benetzung des Tropfens verstreicht, für Wasser und die beiden Tensidlösungen vergleichend gegenüber, erhält man die in Abb. 8.5 dargestellten Befunde. Es zeigt sich, dass bei reinem Wasser auch sehr lange Latenzzeiten t_l möglich sind. Die Verteilung der Verzögerungszeiten in Gegenwart von Tensid fällt deutlich enger aus.

Der Vergleich des Benetzungsverhaltens zwischen den drei Tropfensorten lässt erkennen, dass 1 mM TX-100 eine wesentlich langsamere Benetzungskinetik aufweist als reines Wasser oder 30 mM SDS, bei denen die Benetzung sehr schnell binnen ca. 3 s für Wasser bzw. ca. 7 s für 30 mM SDS vonstatten geht, wohingegen der entscheidende Benetzungsprozess für 1 mM TX-100 ca. 50 s in Anspruch nimmt.

Dieses Verhalten korrespondiert mit der Beobachtung, dass sich die Grenzflächenspannung wässrige Phase/ Öl für TX-100-Lösungen deutlich langsamer einstellt, als dies für 30 mM SDS und erst recht für Wasser der Fall ist.

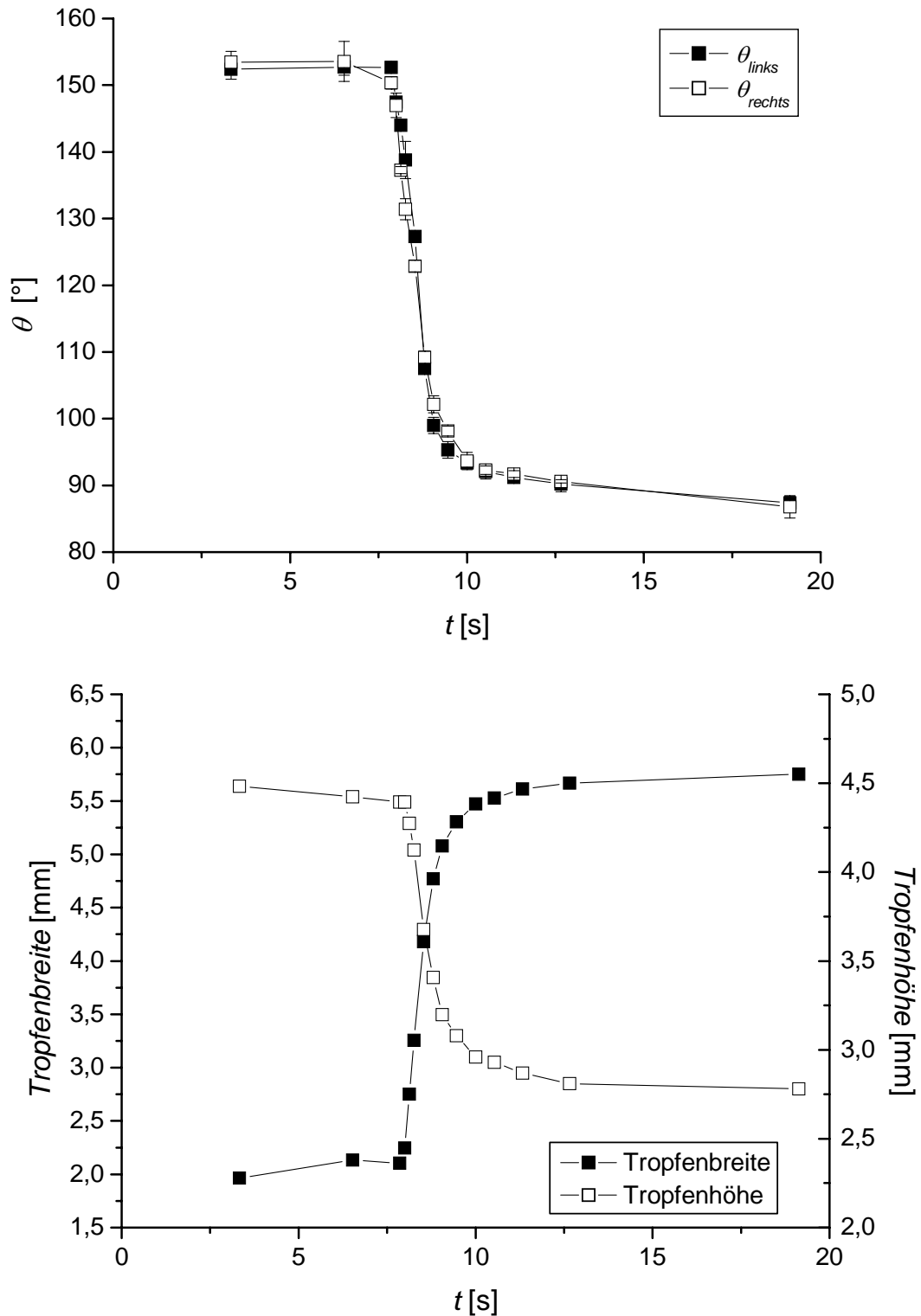


Abb. 8.2: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe (unten) eines Tropfens aus Wasser auf Glas (unbehandelt) im Öl AK350; θ gemessen durch die wässrige Phase

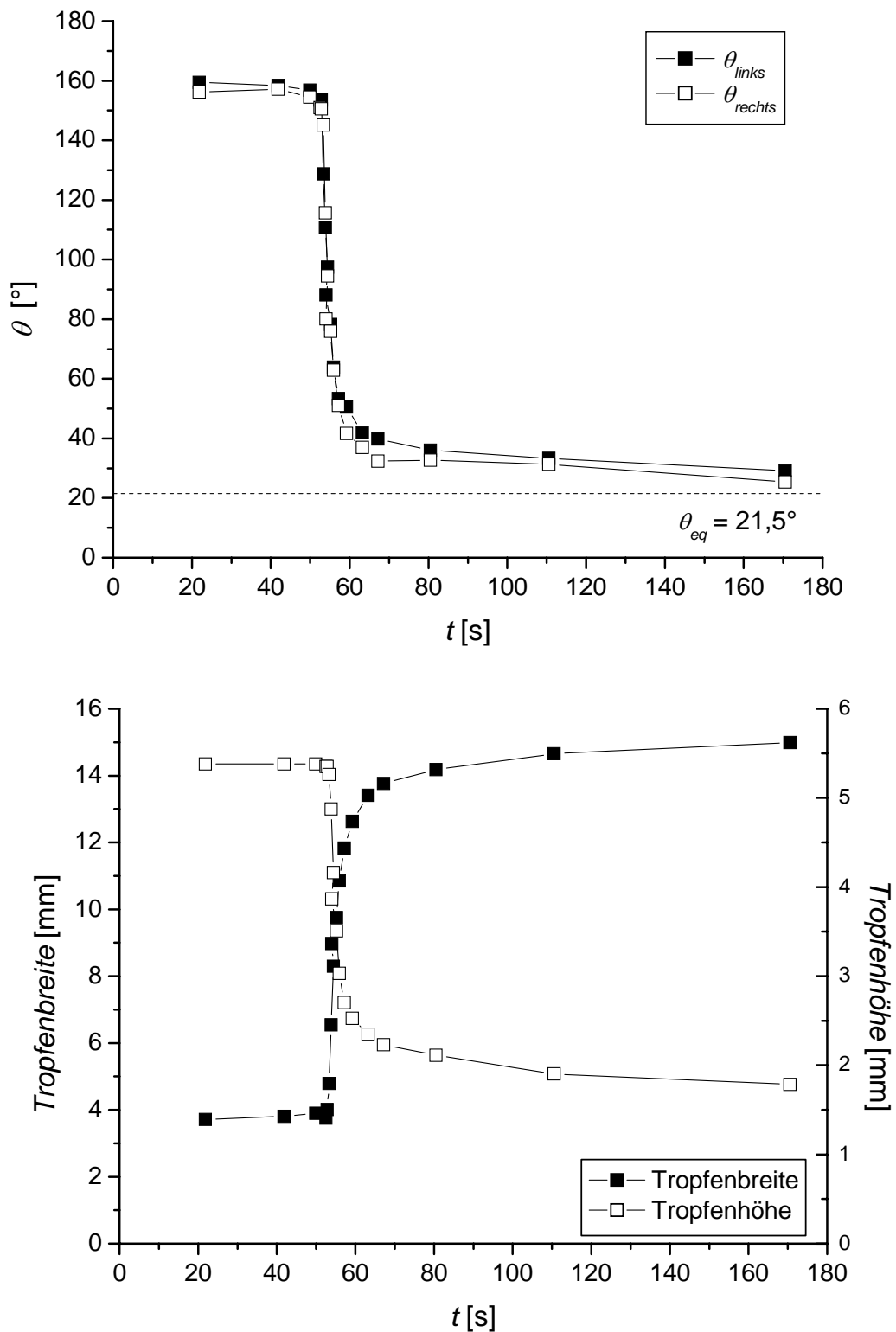


Abb. 8.3: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe eines Tropfens aus 30 mM SDS auf Glas (unbehandelt) im Öl AK350; θ gemessen durch die wässrige Phase

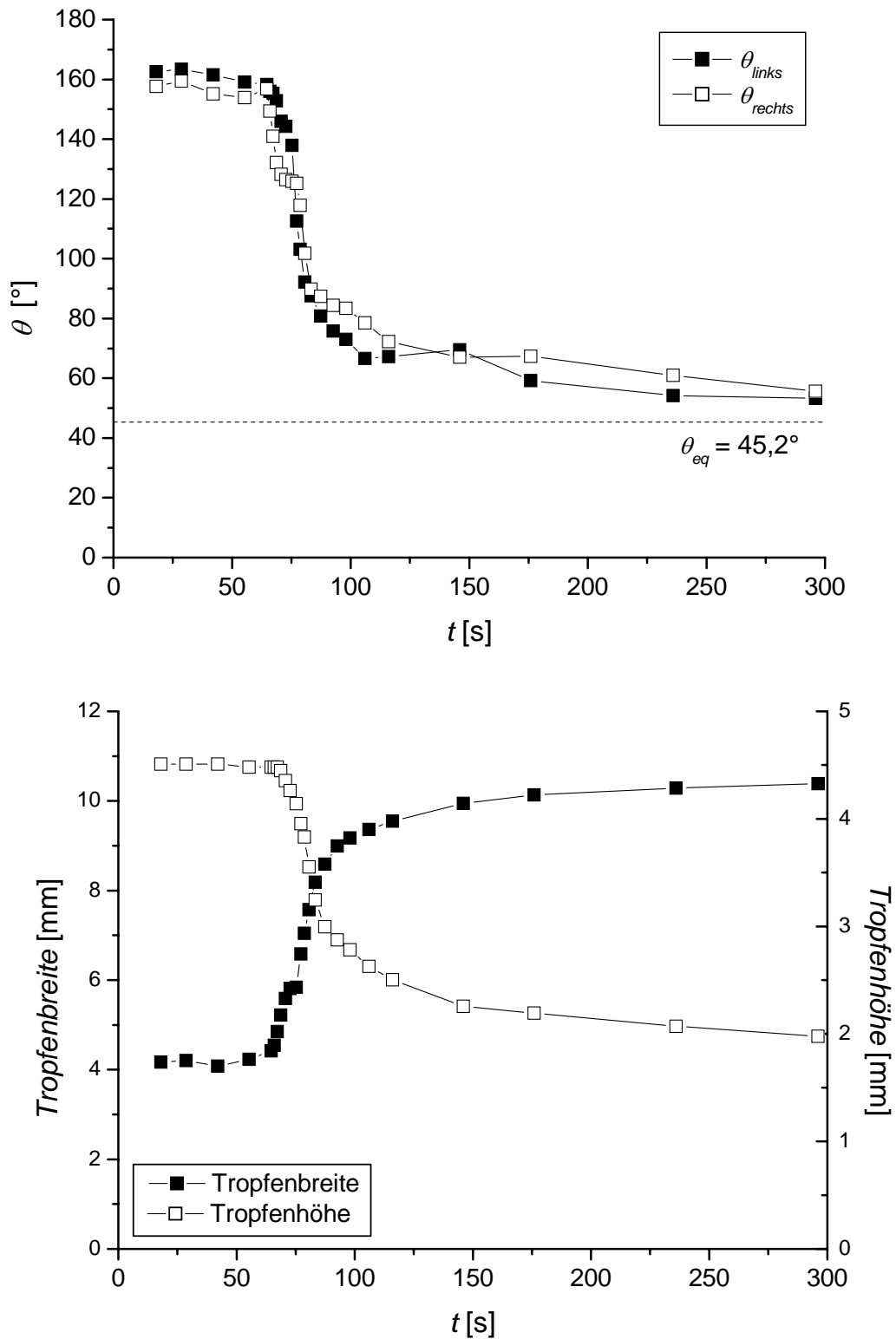


Abb. 8.4: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe eines Tropfens aus 1 mM TX-100 auf Glas (unbehandelt) im Öl AK350; θ gemessen durch die wässrige Phase

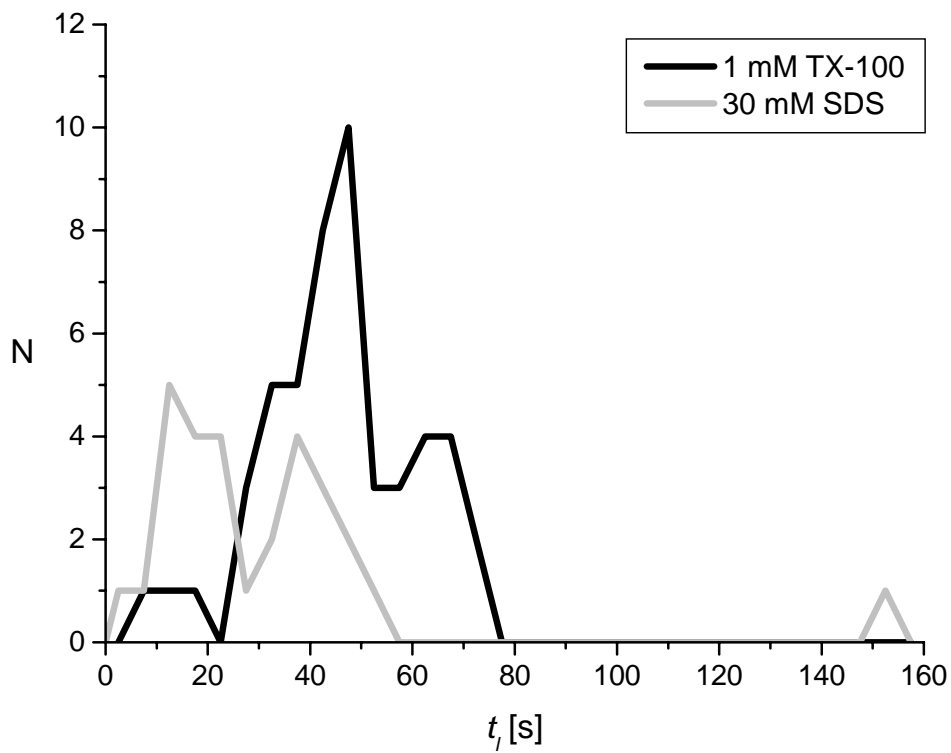
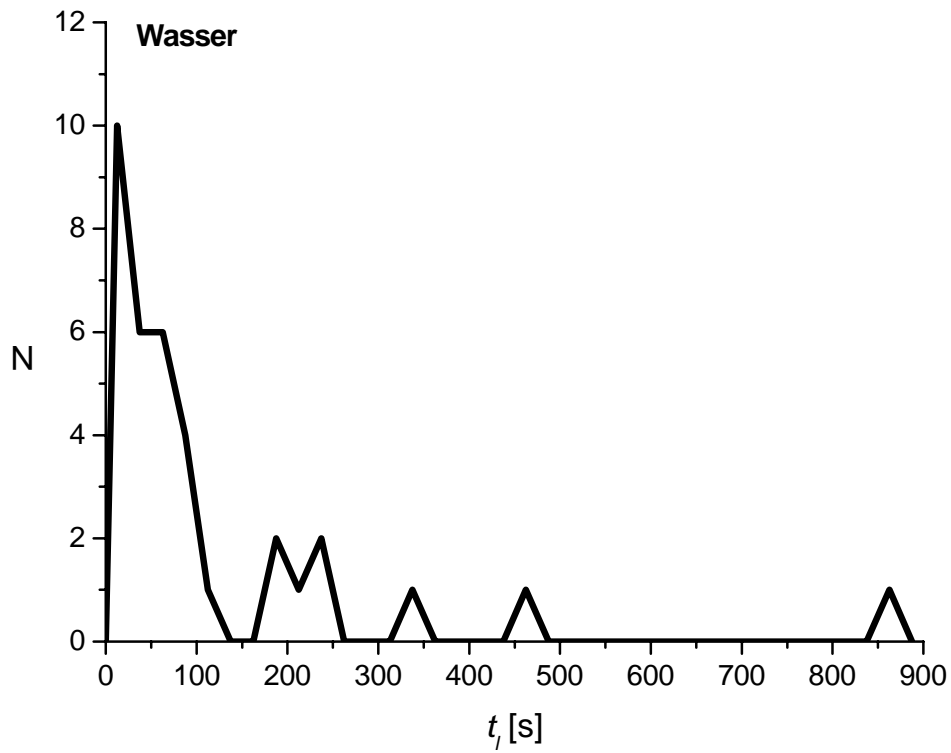


Abb. 8.5: Verteilung der Latenzzeiten t_l von Tropfen aus wässrigen Lösungen auf Glas (unbehandelt) im Öl AK350 für Wasser (oben) sowie 1 mM TX-100 bzw. 30 mM SDS (unten)

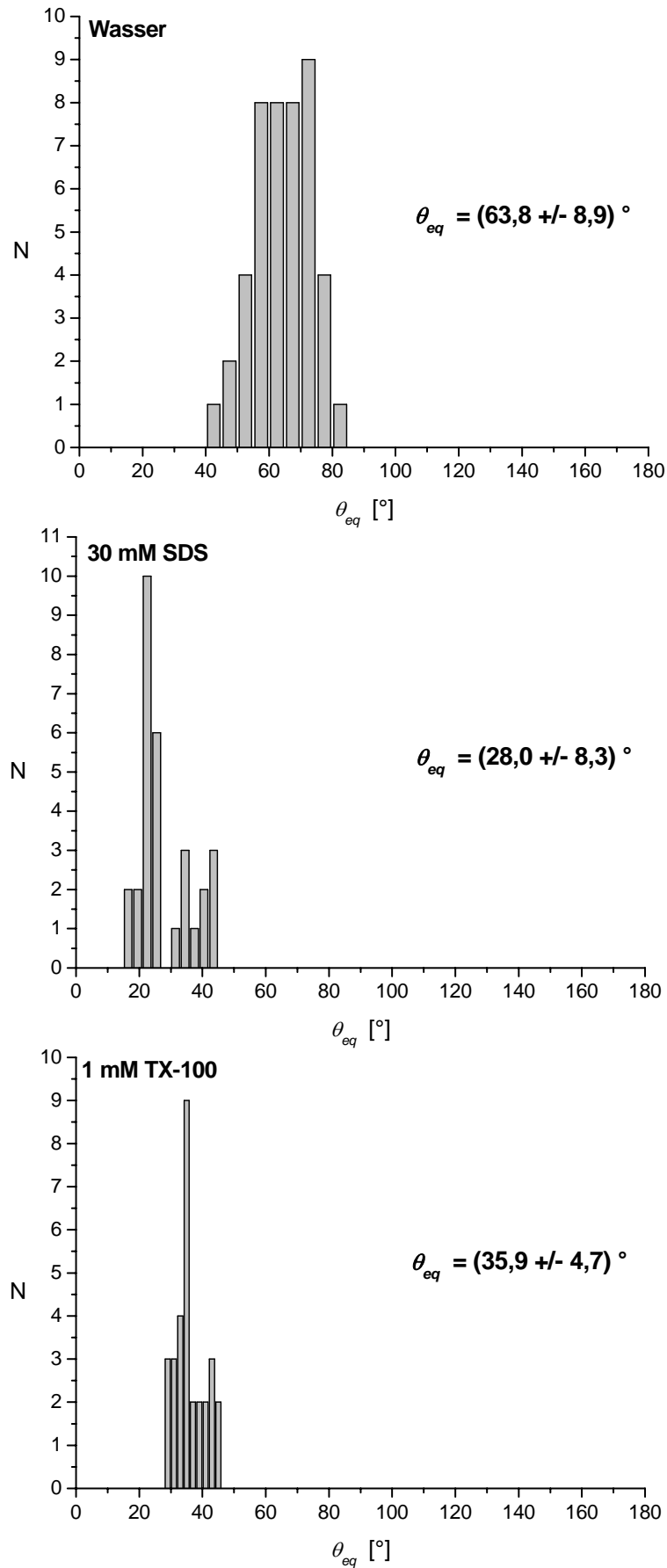


Abb. 8.6: Verteilung der Gleichgewichtskontaktwinkel von Tropfen aus wässrigen Lösungen auf Glas (unbehandelt) im Öl AK350: Wasser (oben), 30 mM SDS (Mitte) und 1 mM TX-100 (unten)

Eine quantitative Betrachtung der sich auf der hydrophilen Glasoberfläche einstellenden Gleichgewichtskontaktwinkel θ_{eq} für die untersuchten Tropfenmedien ist in Abb. 8.6 wiedergegeben. Hierbei tritt deutlich zu Tage, dass sich breite Streuungen der experimentell ermittelten Kontaktwinkelwerte ergeben. Eine aussagekräftige Bestimmung von θ_{eq} erfordert mithin eine mehrmalige Durchführung des jeweiligen Experiments.

Erwartungsgemäß bewirkt die Gegenwart von Tensiden in der wässrigen Phase eine deutliche Verringerung des Kontaktwinkels θ_{eq} . Ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Tensidsystemen kann indes nicht festgestellt werden.

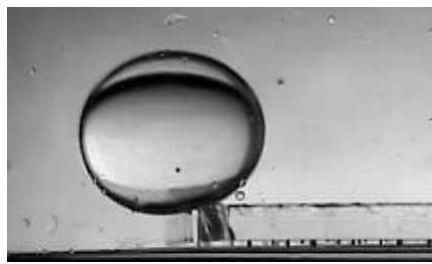
8.1.3.2 Wirkung aufgerauter Glasoberflächen

Im Hinblick auf den Benetzungsvorgang ist weiterhin folgende Beobachtung interessant: bringt man die Tropfen nicht auf den planen Bereich der Glasoberfläche auf, sondern führt gezielt ein Auftreffen der Tropfen auf den Glaskanten herbei, so erfolgt die Benetzung für alle drei Tropfensorten praktisch ohne zeitliche Verzögerung (Abb. 8.7). Im weiteren Verlauf benetzt der Tropfen bevorzugt die horizontale Glasoberfläche. Dabei wandert die Dreiphasenlinie am vertikalen Glasabschnitt kontinuierlich nach oben bis sich bei Erreichen der Kante das System äquilibriert. Der Kontaktwinkel auf dem horizontal ausgerichteten Glasbereich entspricht dann demjenigen, der bei einer konventionellen Aufbringung des Tropfens zu erwarten wäre. Eine Bestimmung des sich an der Glaskante ausbildenden Kontaktwinkels hingegen ist nicht mit genügender Messgenauigkeit möglich, da die Erkennung des Dreiphasenpunktes hier in der Regel fehlschlägt.

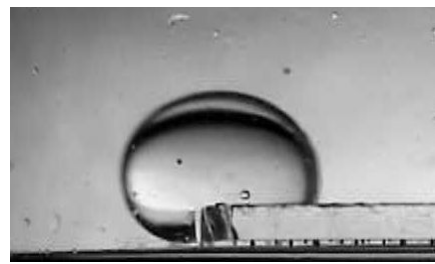
Auf der Grundlage dieser Beobachtung, die eine Abhängigkeit der Latenzzeit, die zwischen Tropfen/ Oberflächen-Kontakt und der Benetzung der Oberfläche verstreicht, von der Oberflächenstruktur nahelegt, sollte geprüft werden, inwiefern sich die Charakteristika der Benetzung (Latenzzeit, Benetzungskinetik, Kontaktwinkel) durch eine Aufrauung der Glasoberfläche ändern.

Zu diesem Zweck wurden Glasoberflächen durch Sandstrahlen aufgeraut und nach Reinigung demselben Messverfahren unterzogen wie die unaufgerauten Oberflächen.

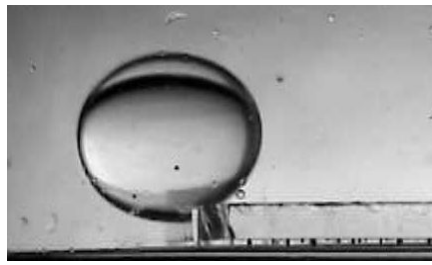
Die Beurteilung der infolge des Sandstrahlens auf der Oberfläche erzeugten Struktur erfolgte mit einem Auflichtmikroskop (*Carl Zeiss Axioskop 40*). Die durchschnittliche Höhe der generierten Erhebungen beträgt ca. 15 μm , der durchschnittliche Abstand zwischen den Spitzen der Erhebungen ca. 200 μm .



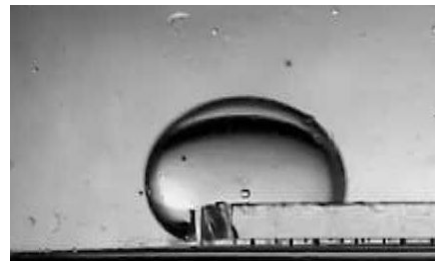
0,00 s



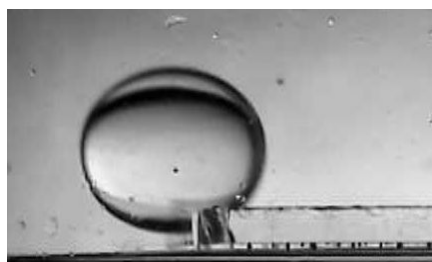
1,88 s



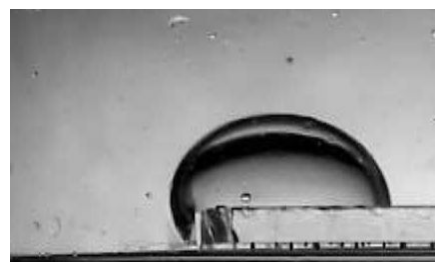
0,81 s



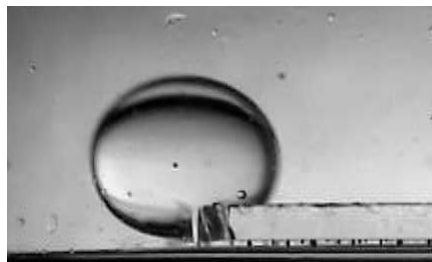
2,41 s



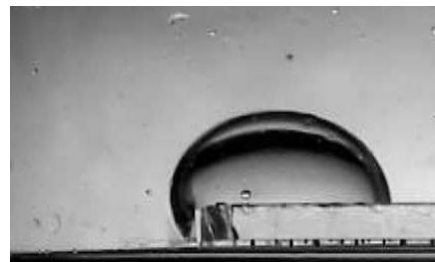
1,08 s



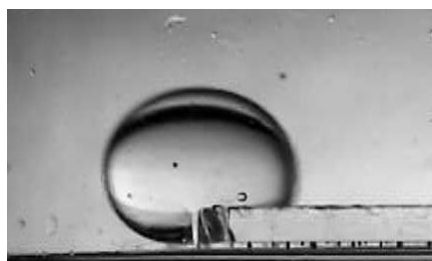
4,01 s



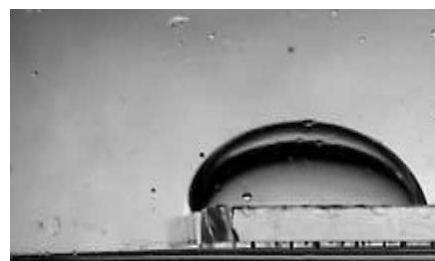
1,34 s



5,34 s



1,61 s



8,01 s

Abb. 8.7: Darstellung der Benetzung einer hydrophilen Glasoberfläche durch Aufbringen des Tropfens an der Glaskante; exemplarisch anhand eines Tropfens aus Wasser auf Glas (unbehandelt) im Öl AK350

Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Tatsache, dass die Gleichgewichtswerte der Kontaktwinkel innerhalb der Fehlergrenzen voll mit denen der unaufgerauten Oberflächen übereinstimmen. Es fällt jedoch auf, dass bei den aufgerauten Oberflächen größere Schwankungen auftreten als bei den unaufgerauten (Tab. 8.2).

	unaufgeraute Oberfläche	aufgeraute Oberfläche
Wasser	$63,8^\circ \pm 8,9^\circ$	$62,4^\circ \pm 15,7^\circ$
1 mM TX-100	$35,9^\circ \pm 4,7^\circ$	$36,1^\circ \pm 13,1^\circ$

Tab. 8.2: Gegenüberstellung der Werte der Kontaktwinkel durch Wasser θ_{eq} für unaufgeraute bzw. per Sandstrahlen aufgeraute hydrophile Glasoberflächen im System AK350/ wässrige Phase/ Glas

Ein weiterer interessanter Effekt ist der Einfluss der Aufrauung auf die Latenzzeiten t_l . Die Benetzung des Wassertropfens erfolgt auf der aufgerauten Glasoberfläche wesentlich schneller als auf der unaufgerauten (Abb. 8.8). Die auf der unaufgerauten Oberfläche beobachteten langen Latenzzeiten entfallen völlig. Beim Tensidsystem 1 mM TX-100 wird aber sogar der gegenläufige Effekt beobachtet. Die Latenzzeiten nehmen im Mittel um den Faktor 1,5 zu.

Der Benetzungsverlauf sandgestrahlter, hydrophiler Oberflächen durch Wasser (Abb. 8.9) kann mit stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten erfolgen. Es können Fälle einer sehr raschen, θ_{eq} entgegenlaufenden Benetzung beobachtet werden (Abb. 8.9 □). Aber auch ein Zeitverhalten der Benetzung, bei dem das System zunächst einem hohen Kontaktwinkel ($\theta \approx 100^\circ$) entgegenstrebt bevor dann eine langsame Benetzungskinetik bis zum Endwert erfolgt, ist möglich (Abb. 8.9 ■).

Auch durch 1 mM TX-100 vermag die Benetzung hydrophiler sandgestrahlter Oberflächen mit verschiedenen Charakteristika zu verlaufen. Zu beachten sind diesbezüglich die Zeitskalen in Abb. 8.10.

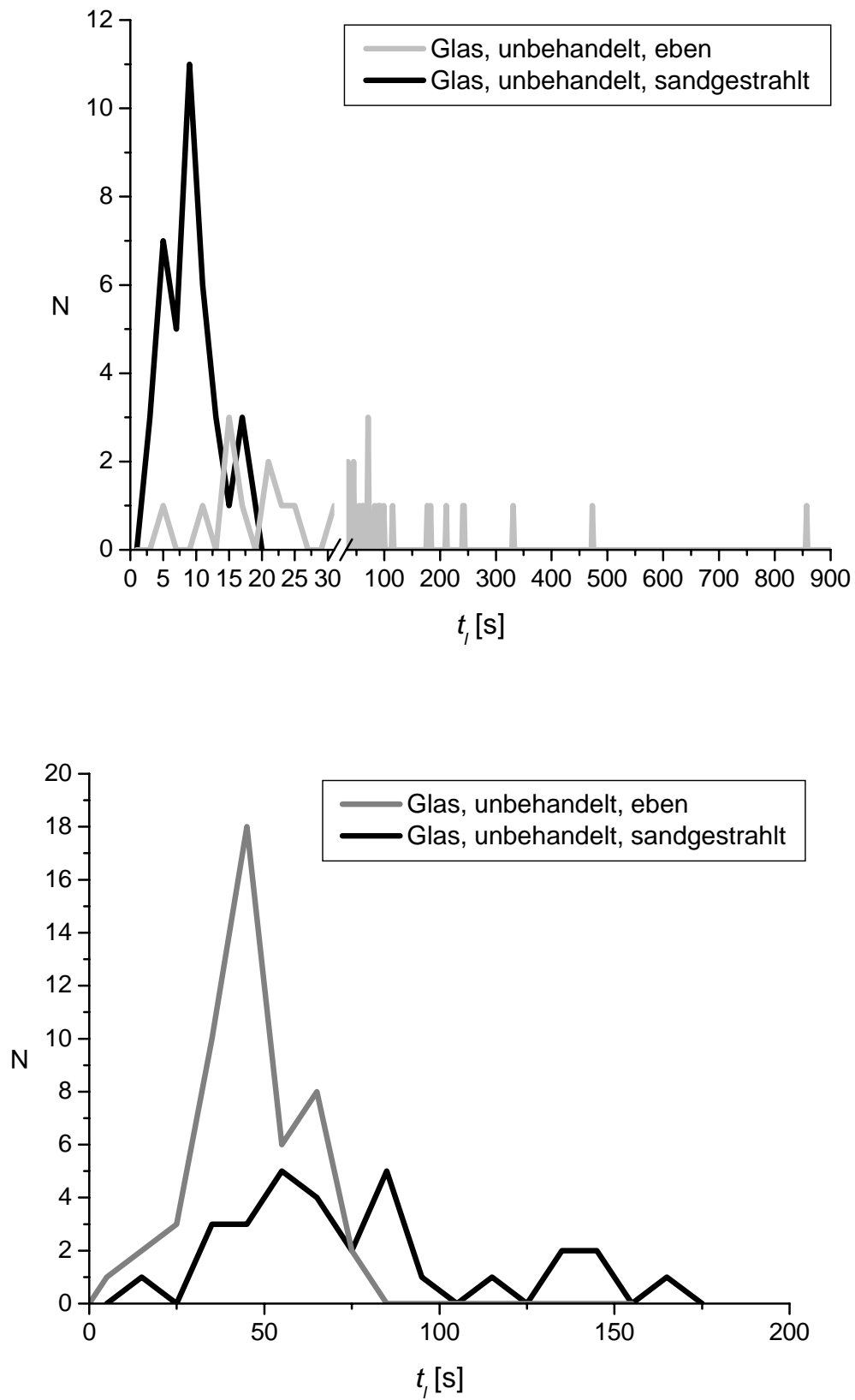


Abb. 8.8: Verteilung der Latenzzeiten t_l im System AK350/ wässrige Lösung/ Glas, sandgestrahlt für Wasser (oben), und 1 mM TX-100 (unten)

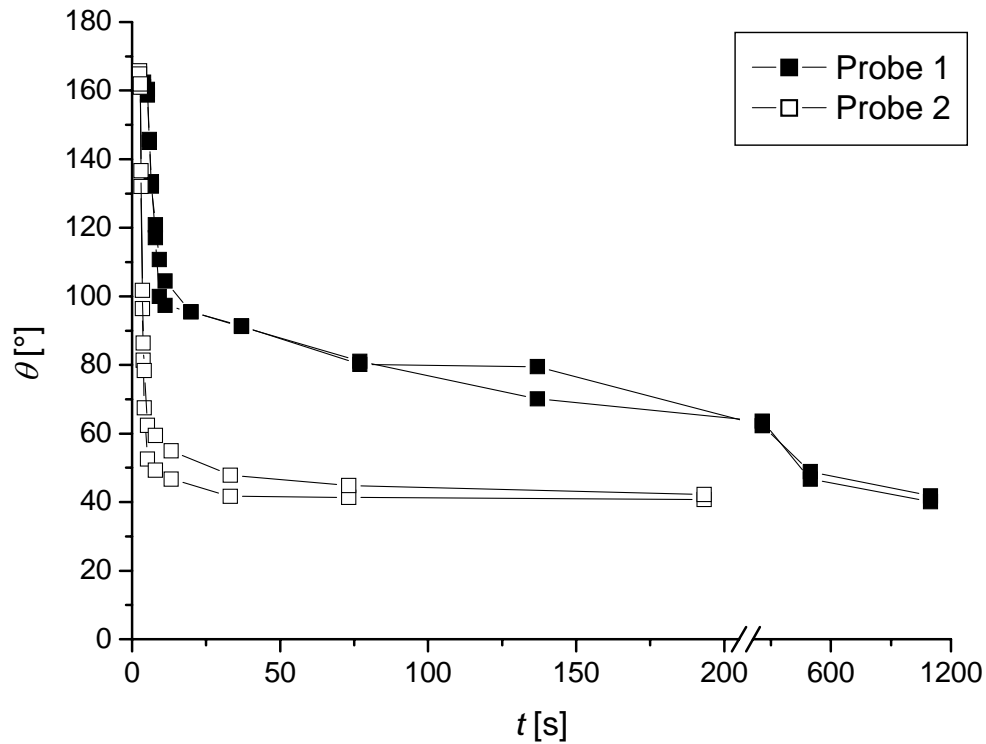


Abb. 8.9: Zeitliche Entwicklung des Kontaktwinkels eines Tropfens aus Wasser auf Glas (sandgestrahlt) im Öl AK350; θ gemessen durch die wässrige Phase

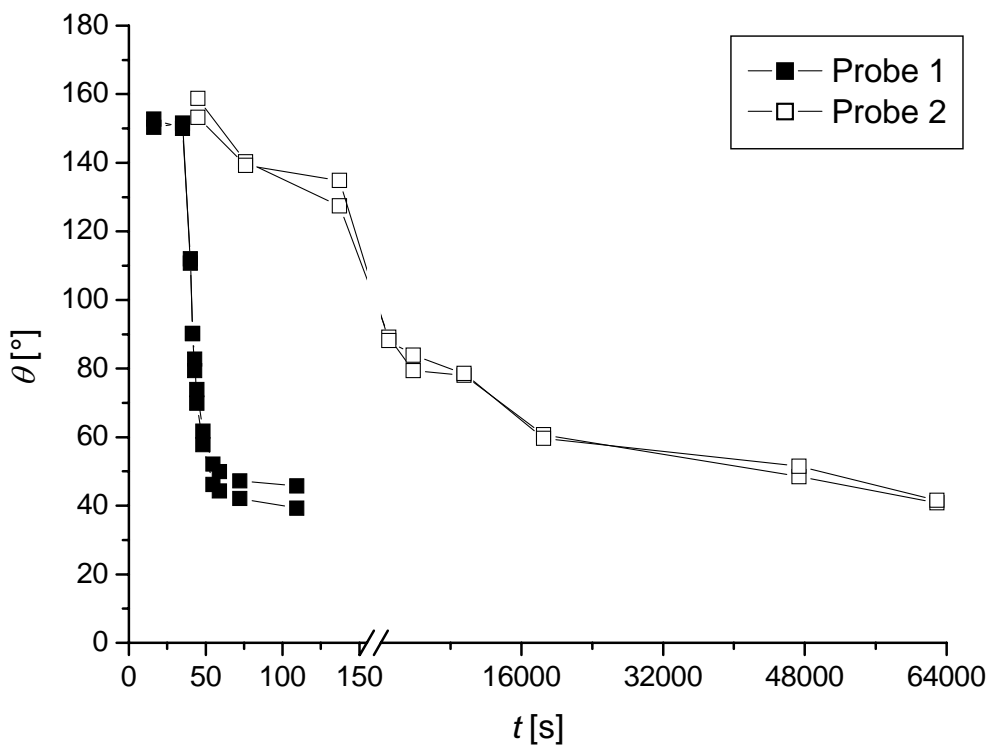


Abb. 8.10: Zeitliche Entwicklung des Kontaktwinkels eines Tropfens aus 1 mM TX-100 auf Glas (sandgestrahlt) im Öl AK350; θ gemessen durch die wässrige Phase

8.2 Benetzungsverhalten auf hydrophobierten Glasoberflächen

Gemäß der Vorschrift von Kap. 3.6.2 hydrophobierte Quarzglasoberflächen bzw. Kalk-Natron-Glasoberflächen zeigen kein unterschiedliches Benetzungsverhalten (Tab. 8.3).

	mit AK350 hydrophobierte Quarzglasoberfläche	mit AK350 hydrophobierte Kalk- Natron-Glasoberfläche
Wasser	$(168,6^\circ \pm 3,2^\circ)^*)$	$(166,2^\circ \pm 3,5^\circ)^*)$
30 mM SDS	$143,7^\circ \pm 3,0^\circ$	$147,0^\circ \pm 4,3^\circ$
10 mM AOT	$127,0^\circ \pm 2,4^\circ$	$123,8^\circ \pm 3,3^\circ$

*) Eine Benetzung konnte nicht zweifelsfrei festgestellt werden bzw. wurde nur in Einzelfällen beobachtet

Tab. 8.3: Vergleich der Werte für θ_{eq} von wässrigen Tropfen auf Kalk-Natron-Glas bzw. Quarzglas (jeweils mit AK350 hydrophobiert) im Öl AK350

Die Eignung von Kalk-Natron-Gläsern als Modellsysteme für Kieselsäurepartikel ist also auch bei hydrophobierten Oberflächen gegeben.

8.2.1 Benetzungsverhalten in Gegenwart von Luft als beteiligter Phase

Wie zu erwarten, werden die hydrophobierten Glasoberflächen vollständig durch Silikonöl benetzt. Umgekehrt erfolgt auch keinerlei Benetzung der hydrophobierten Oberflächen durch Luftblasen, die von unten an die in Öl getauchten Glasoberflächen herangeführt werden.

Der Kontaktwinkel von Tropfen aus der wässrigen Phase auf der hydrophobierten Glasoberfläche ist gegenüber den Kontaktwinkeln auf den hydrophilen Oberflächen deutlich erhöht und liegt im Bereich von ca. $\theta = 30 - 100^\circ$ (Tab. 8.4). Die hydrophobierte Oberfläche wird aber doch noch von der wässrigen Phase teilweise benetzt. Die Einstellung der Gleichgewichtskontaktwinkel erfolgt zumeist unmittelbar nach Aufbringen der Tropfen auf die Glasoberfläche.

	Wasser	30 mM SDS	1 mM TX-100
hydrophile Glasoberfläche	$5,8^\circ \pm 0,7^\circ$	ca. $0,0^\circ$	ca. $0,0^\circ$
Hydrophobierung mit AK350			
mit AK350 hydrophobierte Glasoberfläche	$89,8^\circ \pm 3,2^\circ$	$51,6^\circ \pm 6,6^\circ$	$36,2^\circ \pm 2,8^\circ$
mit AK350 hydrophobierte sandgestrahlte Glasoberfläche	$97,8^\circ \pm 4,4^\circ$	$57,8^\circ \pm 4,0^\circ$	$42,1^\circ \pm 3,9^\circ$
mit AK350 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte Glasoberfläche	$94,0^\circ \pm 3,7^\circ$	$64,1^\circ \pm 4,0^\circ$	$42,2^\circ \pm 4,3^\circ$
mit AK350 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte sandgestrahlte Glasoberfläche	$91,1^\circ \pm 2,3^\circ$	$58,7^\circ \pm 4,9^\circ$	$42,3^\circ \pm 3,4^\circ$
Hydrophobierung mit APF130			
mit APF130 hydrophobierte Glasoberfläche	$87,2^\circ \pm 1,8^\circ$	$48,5^\circ \pm 4,6^\circ$	$30,3^\circ \pm 3,2^\circ$
mit APF130 hydrophobierte sandgestrahlte Glasoberfläche	$90,5^\circ \pm 1,6^\circ$	$47,5^\circ \pm 4,0^\circ$	$34,8^\circ \pm 3,6^\circ$
mit APF130 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte Glasoberfläche	$89,4^\circ \pm 1,5^\circ$	$52,5^\circ \pm 5,0^\circ$	$33,4^\circ \pm 4,7^\circ$
mit APF130 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte sandgestrahlte Glasoberfläche	$90,5^\circ \pm 3,5^\circ$	$47,5^\circ \pm 3,6^\circ$	$35,9^\circ \pm 2,7^\circ$

Tab. 8.4: θ_{eq} von wässrigen Tropfen an Luft auf mit Silikonöl hydrophobierten Glasoberflächen; gemessen durch die wässrige Phase

Auffälligerweise ist der Benetzungsprozess durch Lösungen von 1 mM TX-100 dadurch gekennzeichnet, dass er mit einer Zeitspanne von ca. 20 – 30 s signifikant länger dauert, als dies für Wasser oder 30 mM SDS der Fall ist.

Es ist herauszustellen, dass nahezu kein Unterschied zwischen den beiden Silikonölen AK350 und APF130 besteht. Der Zusatz des Silikonharzes MQ803 in die Oberflächenbeschichtung führt nur zu ganz geringfügigen Erhöhungen der Kontaktwinkel. Interessant ist weiterhin, dass die Implementierung des Silikonharzes die Benetzbarkeit der Glasoberfläche durch 1 mM TX-100 auf Benetzungsdauern von ca. 5 s stark beschleunigt; jedoch nur im AK350-System.

Zur Entnetzung

Um zu prüfen, ob die schnelle Einstellung des Kontaktwinkels einem Gleichgewichtszustand entspricht, wurde das Tropfenvolumen durch Absaugen mittels einer Kapillare schrittweise auf unter die Hälfte des ursprünglichen Volumens verringert. Die sich binnen weniger Sekunden einstellenden Kontaktwinkel blieben dabei nahezu unverändert (Tab. 8.5). Da sandgestrahlte Glasoberflächen keine signifikanten Abweichungen der auf unaufgerauten Oberflächen ermittelten Kontaktwinkel bewirken, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf deren Darstellung verzichtet. Reproduzierbar bildet jedoch das System 1 mM TX-100 auf dem hydrophobierten Glas in Luft die einzige Ausnahme. Hier kann eine deutliche Wirksamkeit des Silikonharzes MQ803 aufgezeigt werden: die Kontaktwinkel sinken infolge des Absaugens sowohl für das Öl AK350 als auch für APF130 um ungefähr 9 – 12° ab. Wenn aber die Hydrophobierung der Glasoberflächen durch Öle mit darin implementiertem Silikonharz vollzogen wurde, tritt diese Kontaktwinkelverringering nicht mehr zu Tage, und $\theta_{eq,adv}$ $\theta_{eq,rec}$ sowie Kontaktwinkelwerte sind gleich groß.

	Wasser	30 mM SDS	1 mM TX-100
mit AK350 hydrophobierte Glasoberfläche			
$\theta_{eq,adv}$	94,6° ± 3,1°	55,9° ± 3,6°	35,8° ± 1,8°
$\theta_{eq,rec}$	94,5° ± 6,0°	54,0° ± 3,3°	23,6° ± 1,3°
mit AK350 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte Glasoberfläche			
$\theta_{eq,adv}$	100,6° ± 2,7°	64,3° ± 3,4°	41,9° ± 2,6°
$\theta_{eq,rec}$	96,6 ± 2,0°	64,8° ± 2,9°	41,0° ± 3,6°
mit APF130 hydrophobierte Glasoberfläche			
$\theta_{eq,adv}$	86,5° ± 2,5°	42,7° ± 2,5°	28,1° ± 1,4°
$\theta_{eq,rec}$	85,9° ± 3,0°	39,7° ± 2,7°	19,0° ± 1,7°
mit APF130 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte Glasoberfläche			
$\theta_{eq,adv}$	91,1° ± 1,9°	50,8° ± 2,7°	29,1° ± 2,7°
$\theta_{eq,rec}$	90,5° ± 1,2°	46,0° ± 4,3°	26,7° ± 4,7°

Tab. 8.5: $\theta_{eq,adv}$ und $\theta_{eq,rec}$ von wässrigen Tropfen an Luft auf mit Silikonöl hydrophobierten Glasoberflächen; gemessen durch die wässrige Phase

Um die getroffenen Aussagen zu prüfen, wurden Luftblasen von unten an die in Wasser bzw. in den Tensidlösungen liegenden Objektträger herangeführt. Es erfolgt im Gegensatz zu hydrophilen Gläsern hier, wie erwartet, eine schnelle Benetzung der hydrophobierten Glasoberflächen. Die Kontaktwinkel zwischen Wasser bzw. den Tensidlösungen und den Glasoberflächen sind hier (Tab. 8.6) jedoch signifikant höher als im umgekehrten Fall (Tab. 8.4). Dies weist darauf hin, dass auch in diesen Systemen kinetische Hemmungen vorliegen, die aber hier nicht näher untersucht wurden.

	Wasser	30 mM SDS	1 mM TX-100
unbehandelte Glasoberfläche	1)	1)	1)
mit AK350 hydrophobierte Glasoberfläche	$94,7^\circ \pm 2,6^\circ$	$81,6^\circ \pm 6,5^\circ$	$54,1^\circ \pm 5,5^\circ$
mit AK350 hydrophobierte sandgestrahlte Glasoberfläche	2)	$82,5^\circ \pm 5,0^\circ$	$54,9^\circ \pm 4,1^\circ$
mit AK350 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte Glasoberfläche	$114,9^\circ \pm 3,8^\circ$	$84,9^\circ \pm 3,1^\circ$	$59,7^\circ \pm 4,9^\circ$
mit AK350 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte sandgestrahlte Glasoberfläche	2)	$85,8^\circ \pm 4,2^\circ$	$56,7^\circ \pm 4,9^\circ$
mit APF130 hydrophobierte Glasoberfläche	$99,9^\circ \pm 4,0^\circ$	$70,6^\circ \pm 3,4^\circ$	$41,2^\circ \pm 3,9^\circ$
mit APF130 hydrophobierte sandgestrahlte Glasoberfläche	2)	$72,1^\circ \pm 3,8^\circ$	$39,9^\circ \pm 3,3^\circ$
mit APF130 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte Glasoberfläche	$106,0^\circ \pm 2,6^\circ$	$75,7^\circ \pm 3,3^\circ$	$49,9^\circ \pm 3,1^\circ$
mit APF130 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte sandgestrahlte Glasoberfläche	2)	$75,4^\circ \pm 4,7^\circ$	$50,4^\circ \pm 4,5^\circ$

1) Eine Benetzung findet nicht statt; 2) nicht ermittelt

Tab. 8.6: θ_{eq} von Luftblasen an mit Silikonöl hydrophobierten Glasoberflächen in wässriger Phase; gemessen durch die wässrige Phase

8.2.2 Benetzungsverhalten von Ölen bei wässriger Umgebungsphase

Ein wesentlicher Hinweis bzgl. des Hydrophobierungsprozesses bzw. der Durchführung der Messungen soll an dieser Stelle den Einzelbetrachtungen vorangestellt werden.

Im System von Öltropfen von APF130 auf hydrophobiertem Glas in Wasser wurde eine Gegenüberstellung der Kontaktwinkel θ vorgenommen von in Gegenwart des MeOH/ KOH-Aktivators gemäß Kap. 3.6.2 und ohne diesen Aktivator durchgeführten Hydrophobierungen (Tab. 8.7).

Als hervorstechend kann der Tabelle das System entnommen werden, in welchem die

Hydrophobierung der Glasoberfläche unter Zusatz von 10 Gew.-% MQ803 *und zugleich* in Gegenwart des MeOH/ KOH-Aktivators erfolgte. Zum einen sind die Fehlergrenzen hier massiv reduziert. Zum anderen zeigt nur diese Art der Oberflächenbeschichtung einen dramatischen Effekt auf θ . Da sich signifikante, auf der Gegenwart des Silikonharzes beruhende Effekte auf die zu messenden Kontaktwinkel demnach offenbar nur bei Gegenwart des Hydrophobierungsaktivators zeigen, wurden sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten Kontaktwinkelbestimmungen ausschließlich auf mit MeOH/ KOH hydrophobierten Gläsern durchgeführt.

	Beschichtung mit APF130	Beschichtung mit APF130+ 10 Gew.-% MQ803
ohne MeOH/ KOH	108,7° ± 24,4°	111,1° ± 27,1
mit MeOH/ KOH	110,2° ± 27,1°	159,9° ± 4,4°

Tab. 8.7: θ von Öltropfen APF130 auf hydrophobierten Glasoberflächen in Wasser; θ gemessen durch die wässrige Phase

Erwartungsgemäß benetzt Öl die in Wasser oder Tensidlösung liegenden hydrophobierten Glasoberflächen. Dieser Benetzungsvorgang erfolgt ohne Latenzzeiten sehr schnell. Die ermittelten Kontaktwinkel zeigt Tab. 8.8.

Ein wesentlicher Effekt ist herauszustellen: die Kontaktwinkel hängen von der Art der Hydrophobierung der Glasoberflächen ab. Erfolgt die Hydrophobierung mit Öl in Gegenwart des Silikonharzes MQ803 nehmen die Kontaktwinkel um bis zu 50° zu (Tab. 8.8). Die Behandlung mit dem Silikonharz bringt die Oberflächen also in einen hydrophoberen Zustand. Besondere Beachtung ist weiterhin den großen Fehlergrenzen der ermittelten Kontaktwinkel auf den nur mit Öl hydrophobierten Oberflächen zu widmen. Hingegen wird die Reproduzierbarkeit der Messungen, ausgedrückt durch die angegebenen Standardabweichungen, stark erhöht, wenn die Oberflächen in Gegenwart des Silikonharzes MQ803 hydrophobiert wurden.

	mit APF130 hydrophobierte Glasoberfläche	mit APF130 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte Glasoberfläche
Wasser	108,7° ± 24,4°	159,9° ± 4,4°
30 mM SDS	124,8° ± 13,7°	157,3° ± 6,2°
1 mM TX-100	104,8° ± 18,8°	141,7° ± 3,0°

Tab. 8.8: Gegenüberstellung der Werte für θ_{eq} von Öltropfen APF130 auf hydrophobierten Glasoberflächen in wässrigen Lösungen; θ gemessen durch die wässrige Phase

Es ist wichtig zu betonen, dass demgegenüber die Gegenwart des Silikonharzes im benetzenden Öl

keinen signifikanten Einfluss auf die Kontaktwinkel ausübt (Tab. 8.9). Somit wird gezeigt, dass das Silikonharz nur auf die Eigenschaften der SiO₂-Oberfläche wirkt und hierdurch die Entschäumereigenschaften beeinflusst.

APF130	APF130 + 10 Gew.-% MQ803
108,7° ± 24,4°	102,3° ± 22,2°

Tab. 8.9: Kontaktwinkel θ_{eq} verschiedener Tropfenmedien auf mit APF130 hydrophobierten Glasoberflächen in Wasser; θ gemessen durch die wässrige Phase

8.2.3 Benetzungsverhalten durch Wasser oder Tensidlösungen an hydrophobierten Glasoberflächen in Silikonöl

Die teilweise Benetzung der in der Ölphase positionierten hydrophobierten Oberflächen durch Wasser bzw. Tensidlösung erfolgt erwartungsgemäß wesentlich langsamer als bei den hydrophilen Gläsern (Abb. 8.11). Latenzzeiten t_l , d.h. die Zeiten bis zum sichtbaren Beginn der Benetzung sind im Wasser und im 30 mM SDS-System klar zu erkennen. Beim 1 mM TX-100-System erfolgt die gesamte Benetzung schleichend.

Die zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel bzw. der Tropfenhöhen und Tropfenbreiten ist in Abb. 8.12 – Abb. 8.14 dargestellt.

Bei reinem Wasser und 1 mM TX-100 ist die langsame monotone Entwicklung von Kontaktwinkel, Tropfenhöhe und Tropfenbreite deutlich zu erkennen. Die Benetzung scheint dort in einem einstufigen Schritt zu verlaufen. Völlig anders ist das Verhalten beim 30 mM SDS-System. Der interessanteste Effekt dabei ist ein scheinbar zweistufiger Vorgang, der ausschließlich im SDS-System beobachtet werden kann. Der Kontaktwinkel nimmt nach Verstreichen der Latenzzeit sehr schnell ab und steigt dann langsam bis zu seinem Gleichgewichtswert wieder an. Gleichzeitig läuft die Tropfenbreite über ein Maximum bzw. die Tropfenhöhe über ein Minimum (Abb. 8.13).

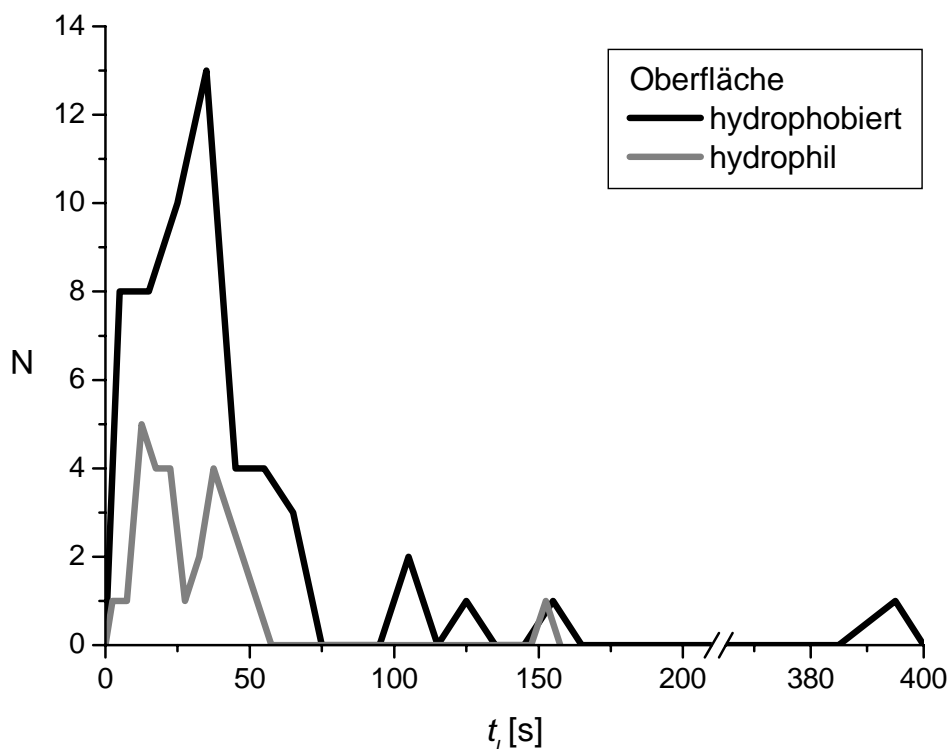


Abb. 8.11: Verteilung der Latenzzeiten t_l von Tropfen aus 30 mM SDS auf mit AK350 hydrophobierten Glasoberflächen in AK350

Versuche, dieses auffällige Benetzungsverhalten mit anderen wässrigen Systemen zu reproduzieren schlugen teilweise fehl. Folgende Systeme zeigten qualitativ ein konventionelles, wie beispielsweise in Abb. 8.12 dargestelltes Benetzungsmuster:

- reines Wasser
- 18 mM $C_{14}TAB$ (entspr. ca. 4facher cmc)
- 1,52 M NaCap (entspr. ca. 4facher cmc)
- 1 mM TX-100

Hingegen konnte der zweistufige Benetzungsvorgang reproduzierbar mit einer Lösung von 10 mM AOT beobachtet werden.

Im TX-100-System (Abb. 8.14) folgt die Benetzung langsam und kontinuierlich bis zum Gleichgewichtszustand. Tropfen mit SDS (Abb. 8.13) oder AOT hingegen liegen zunächst ohne zu benetzen auf der Festkörperoberfläche. Die Benetzung erfolgt dann schlagartig. Die Grenzflächenspannung der neu gebildeten Grenzfläche Tensid/ Festkörper hat dann aber noch nicht ihren Gleichgewichtswert erreicht und relaxiert langsam zum Gleichgewichtszustand, wobei sich der Kontaktwinkel wieder vergrößert (weitere Auswertungen im Anhang Kap. 14.5).

Auf in Gegenwart des Silikonharzes MQ803 hydrophobierten Glasoberflächen verringert sich die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung an der hydrophoben Oberfläche deutlich und der

sonst zweistufige Prozess ist nicht mehr zu erkennen (Anhang Abb. 14.13). Die Einstellung der Grenzflächenspannung Tensid/ Festkörper muss demnach, wenn Silikonharz Bestandteil der Glasoberflächenbeschichtung ist, schneller vonstatten gehen.

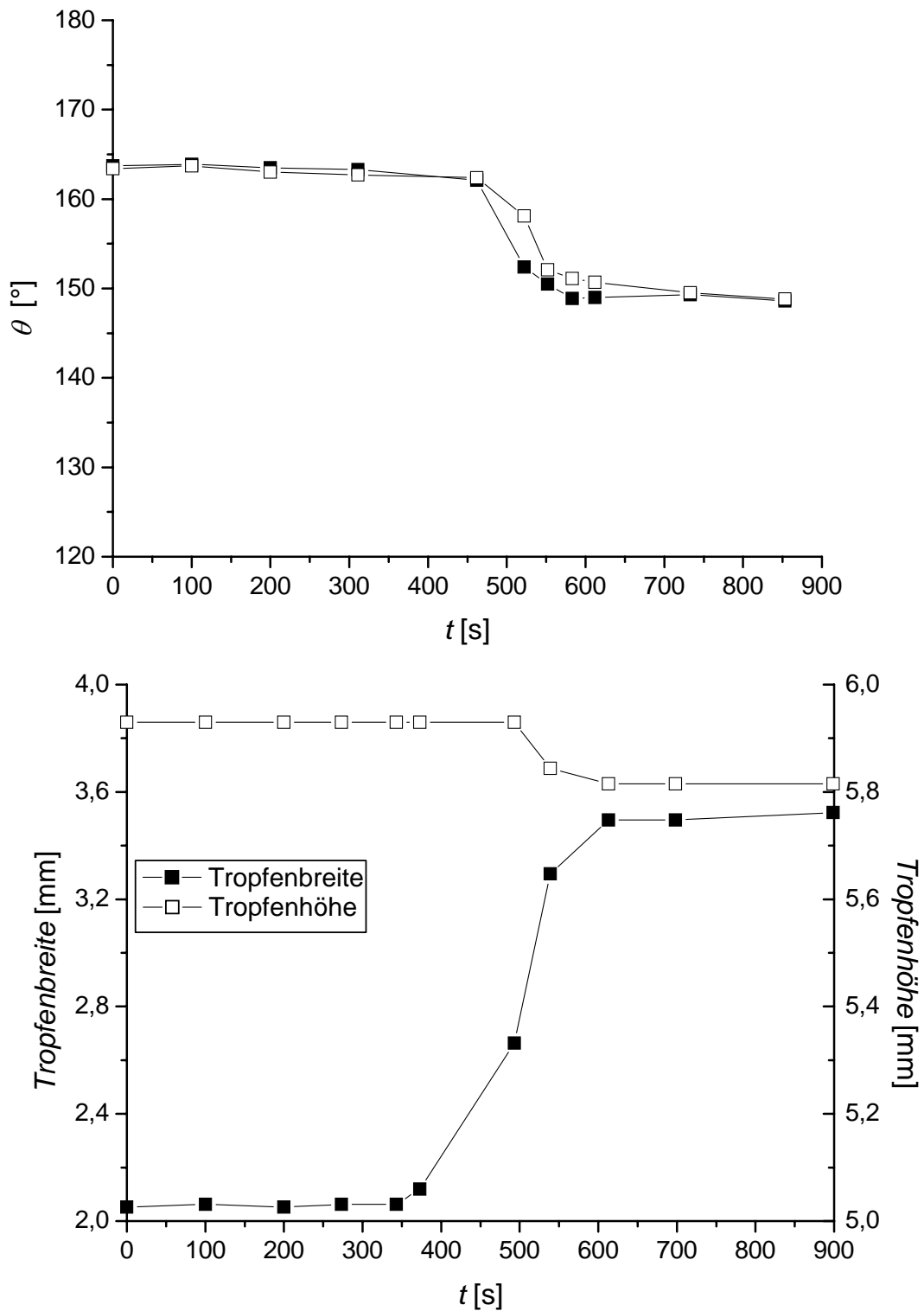


Abb. 8.12: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe (unten) von Tropfen aus Wasser auf mit AK350 hydrophobiertem Glas in AK350; θ gemessen durch die wässrige Phase

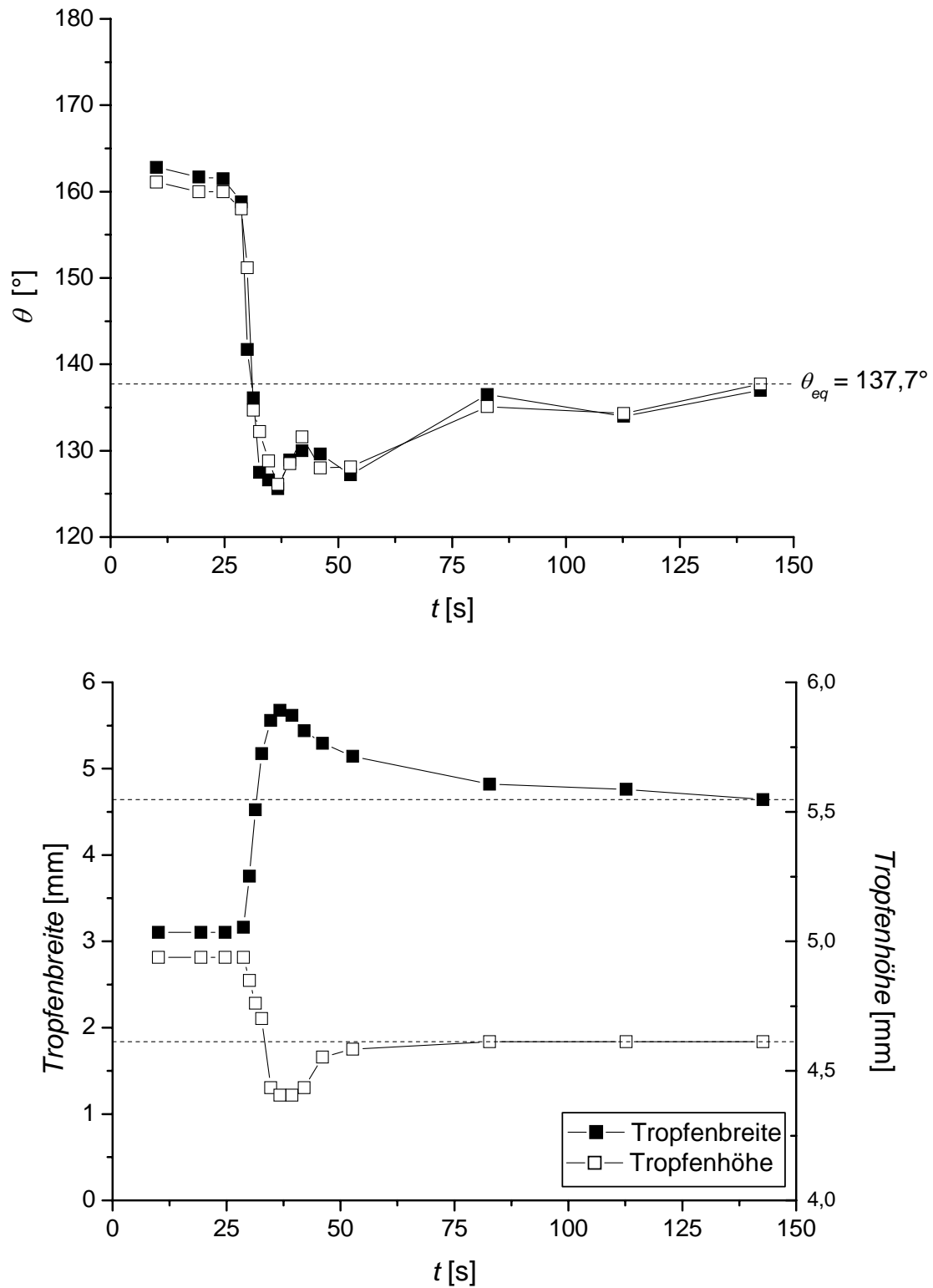


Abb. 8.13: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe (unten) von Tropfen aus 30 mM SDS auf mit AK350 hydrophobiertem Glas in AK350; θ gemessen durch 30 mM SDS

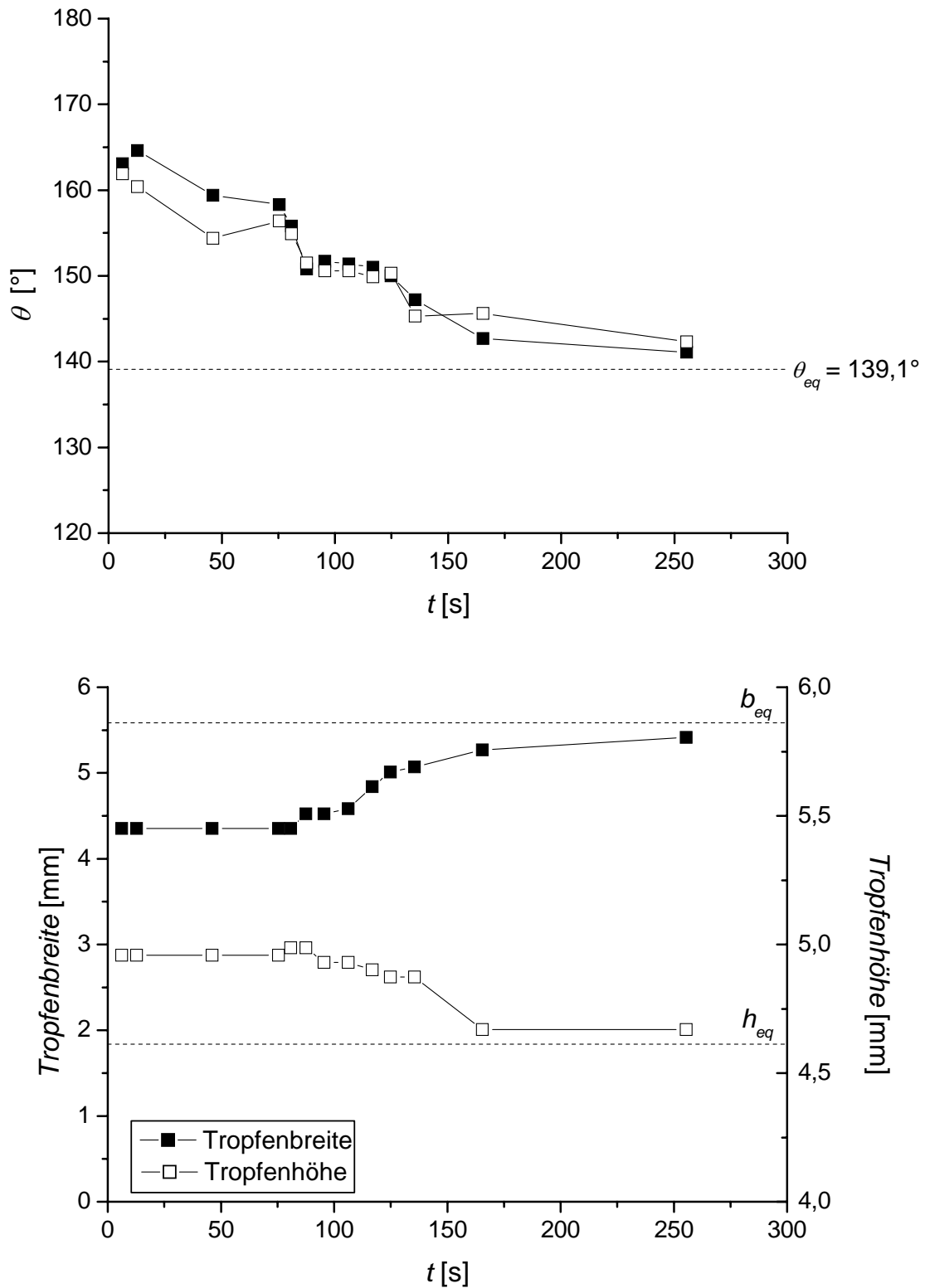


Abb. 8.14: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe (unten) von Tropfen aus 1 mM TX-100 auf mit AK350 hydrophobiertem Glas in AK350; θ gemessen durch 1 mM TX-100

Um die Annahme zu prüfen, dass die Benetzung im SDS-System wesentlich schneller als im TX-100-System erfolgt, wodurch ein zweistufiger Benetzungsprozess beobachtet werden kann, wurden Mischungen variabler Anteile der sich im Benetzungsverhalten qualitativ stark unterscheidenden Tensidlösungen 30 mM SDS und 1 mM TX-100 untersucht.

Bei Volumenanteilen von 30 mM SDS zwischen 0 Vol.-% und ca. 6 Vol.-% wird einstufiges, näherungsweise exponentielles dem Gleichgewichtskontaktwinkel zulaufendes Benetzungsverhalten gefunden. Bei darüber hinaus gehenden Volumenanteilen von 30 mM SDS hingegen wird die zweistufige Benetzungscharakteristik erkennbar.

Im einstufigen Bereich relaxieren die Kontaktwinkel nahezu monoexponentiell:

$$\theta = \theta_0 + (\theta_{eq} - \theta_0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (8.1)$$

Abb. 8.15 zeigt, dass die Zeitkonstanten mit der SDS-Zugabe exponentiell absinken. Bereits bei 8 Vol.-% SDS nimmt die Relaxationszeit um mehr als den Faktor 5 ab. Es genügt also ein geringer Anteil des ionischen Tensids um das Verhalten des nichtionischen Tensids grundlegend zu verändern. Diese experimentelle Beobachtung entspricht auch der Erfahrung aus der Anwendung.

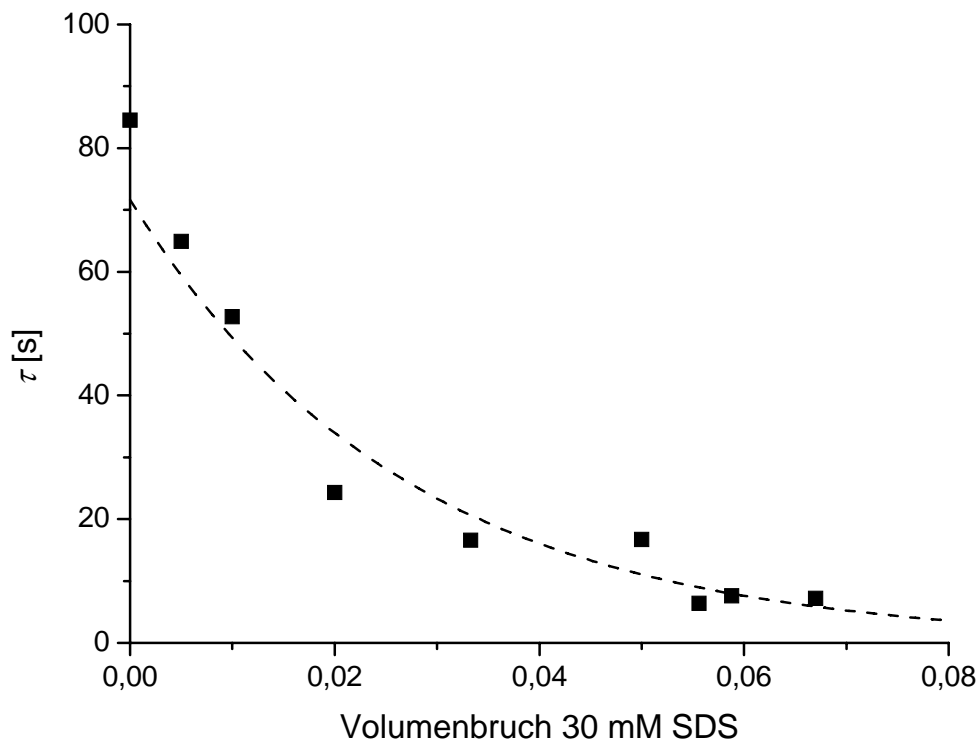


Abb. 8.15: Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ aus Gl. (8.1) vom Volumenbruch 30 mM SDS in Mischungen von 30 mM SDS und 1 mM TX-100 im System AK350/ Tensidlösung/ Glas, hydrophobiert mit AK350 für einstufig verlaufende Benetzungen

Die bereits oben (Tab. 8.8) getroffene Feststellung, dass die Gleichgewichtskontaktwinkel bei Hydrophobierung der Glasoberflächen in Gegenwart des Silikonharzes MQ803 höher sind, bestätigt sich auch bei den im Rahmen dieses Abschnitts durchgeführten Messungen mit Öl als Umgebungsphase.

	mit AK350 hydrophobierte Glasoberfläche	mit AK350 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte Glasoberfläche
Wasser	$141,0^\circ \pm 3,5^\circ$	$(166,2^\circ \pm 3,5^\circ)^*)$
30 mM SDS	$134,5^\circ \pm 3,5^\circ$	$147,0^\circ \pm 4,3^\circ$
10 mM AOT	$123,8^\circ \pm 3,3^\circ$	$140,7^\circ \pm 2,6^\circ$
10 mM NaPFN	$123,8^\circ \pm 2,2^\circ$	$156,8^\circ \pm 7,8^\circ$
1 mM TX-100	$135,0^\circ \pm 2,0^\circ$	$156,5^\circ \pm 5,9^\circ$

^{*)} Eine Benetzung erfolgt nur in Einzelfällen

Tab. 8.10: Kontaktwinkel θ von Tropfen aus wässrigen Lösungen auf mit AK350 (ggf. + 10 Gew.-% MQ803) hydrophobiertem Glas in AK350; θ gemessen durch die wässrige Phase

	mit APF130 hydrophobierte Glasoberfläche	mit APF130 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobierte Glasoberfläche
Wasser	$161,9^\circ \pm 3,3^\circ$	$(171,7^\circ \pm 1,8^\circ)^*)$
30 mM SDS	$142,3^\circ \pm 4,0^\circ$	$155,5^\circ \pm 3,2^\circ$
1 mM TX-100	$131,2^\circ \pm 5,7^\circ$	$144,5^\circ \pm 3,7^\circ$

^{*)} Eine Benetzung konnte nicht einwandfrei festgestellt werden

Tab. 8.11: Kontaktwinkel θ von Tropfen aus wässrigen Lösungen auf mit APF130 (ggf. + 10 Gew.-% MQ803) hydrophobiertem Glas in APF130; θ gemessen durch die wässrige Phase

8.3 Zusammenfassung

Zur Charakterisierung des Grenzflächenverhaltens von in Silikonölen dispergierten Kieselsäurepartikeln wurden Kontaktwinkelmessungen angestellt. Die SiO_2 -Partikel wurden hierbei modellhaft durch ebene Glasoberflächen repräsentiert.

Hydrophile, in Öl eingetauchte Glasoberflächen werden durch wässrige Lösungen erst nach Verstreichen einer Latenzzeit benetzt. Durch Druck, d.h. durch Aufbringen des Tropfens an einer Kante wird die Barriere sofort durchbrochen. Das System unterliegt demnach einer kinetischen Hemmung der thermodynamisch favorisierten Benetzung. Eine Oberflächenaufräufung zieht eine signifikante Verringerung der Latenzzeit für reines Wasser nach sich. Die Gleichgewichtswerte θ_{eq} bleiben hingegen für alle wässrigen Lösungen auch auf aufgerauten Oberflächen unverändert.

In den Dreiphasensystemen unter Beteiligung von Luft bleiben die Kontaktwinkel nach Implementierung des Silikonharzes in die hydrophobe Glasoberflächenbeschichtung nahezu unverändert. Die Gleichgewichtseinstellung nach Tropfenverkleinerung kann aber durch Silikonharz wesentlich beschleunigt werden, so dass keine Hystereseeffekte mehr beobachtet werden.

An den Grenzflächen zwischen zwei fluiden Phasen und der Glasoberfläche bewirkt der Silikonharzzusatz dramatische Veränderungen. Die Benetzbarkeit von in Gegenwart von Silikonharz hydrophobierten Glasoberflächen durch wässrige Phasen wird stark bis nahezu vollständig verringert. Die Glasoberflächen werden durch Silikonharz also stark hydrophobiert. Allerdings ist es hierzu notwendig, die unter Beteiligung von Silikonharz erfolgende Hydrophobierung der Glasoberflächen in Gegenwart eines KOH/ MeOH-Aktivators durchzuführen. Der Silikonharzzusatz bleibt ansonsten völlig wirkungslos.

Außerdem bleibt im Öl, welches eine der beiden fluiden Phasen konstituiert, gelöstes Silikonharz ebenfalls völlig ohne Wirkung.

Hieraus ist zu schließen, dass das Silikonharz nur direkt auf der SiO_2 -Oberfläche eine die schaumzerstörende Wirkung von SiO_2 -Partikeln unterstützende Funktion entfalten kann.

9 Untersuchungen an ebenen Schaumfeldern: Spreitung und Schaumzerstörung

9.1 Zum Spreitungsverhalten der Silikonöle auf Wasser bzw. wässrigen Tensidlösungen

Es ist bekannt, dass Silikonöle auf Wasser zu spreiten vermögen. Dies wird mit den hier untersuchten Ölen ebenfalls beobachtet und ist ausgehend von den gemessenen Grenzflächenspannungen auch zu erwarten (Anhang Kap. 14.4).

Auf Tensidlösungen wird wegen der Abnahme der Oberflächenspannung Wasser/ Luft $\gamma_{w/L}$ die Spreitungstendenz verringert. Das PPMS-Öl (APF130) kann wegen seiner hohen Oberflächenspannung $\gamma_{öl/L}$ nicht spreiten und bleibt in Form einer Öllinse auf der Tensidlösungsoberfläche liegen. Die Oberflächenspannungen der hier untersuchten PDMS-Öle bzw. HMDSO sind hingegen so niedrig, dass diese Öle auch auf Tensidlösungen zunächst noch spreiten. Dabei tritt jedoch ein ungewöhnliches Verhalten auf: nach einigen Sekunden ist zu beobachten, dass sich das gespreitete Öl wieder zu einer Öllinse zusammenzieht. Es bleibt aber ein Ölfilm auf der Tensidlösungsoberfläche bestehen. Ein zweiter Tropfen, der auf eine beliebige Stelle der Oberfläche aufgetragen wird, bleibt dann ohne vorherige Spreitung als flache Linse erhalten.

9.2 TX-100-Schäume auf Lösungsoberflächen ohne Ölzusatz

Für eine möglichst unmittelbare Messung der Schaumzerstörung erschien es sinnvoll, Flächen mit nebeneinanderliegenden Schaumzellen zu verwenden. Hierzu wurde eine experimentelle Anordnung verwirklicht, die über die Bewertung des Spreitungsprozesses hinaus direkt auch eine Beurteilung der schaumdestabilisierenden Wirkung der Silikonöle bzw. Silikonöl-Compounds ermöglicht. Dies konnte bewerkstelligt werden, indem zur Visualisierung der spreitenden Öle bzw. Compounds eine auf der Tensidlösungsoberfläche aufgebrachte geschlossene Schaumschicht herangezogen wurde. Dabei kann unterschieden werden zwischen dem Aufbringen einer feinporigen Kugelschaumschicht einerseits (Abb. 9.1 links) bzw. einer aus einer einzelnen Schaumblasenschicht bestehenden Bedeckung durch polyedrische Schaumblasen andererseits (Abb. 9.1 rechts). Im zweitgenannten System ist es sogar möglich, den Zerfall einzelner Zellen zu erkennen. Die experimentellen Details sind in Kap. 3.9 geschildert.

Den nachfolgend präsentierten Untersuchungen wurde als schäumende Lösung durchgehend 1 mM TX-100 zugrunde gelegt.

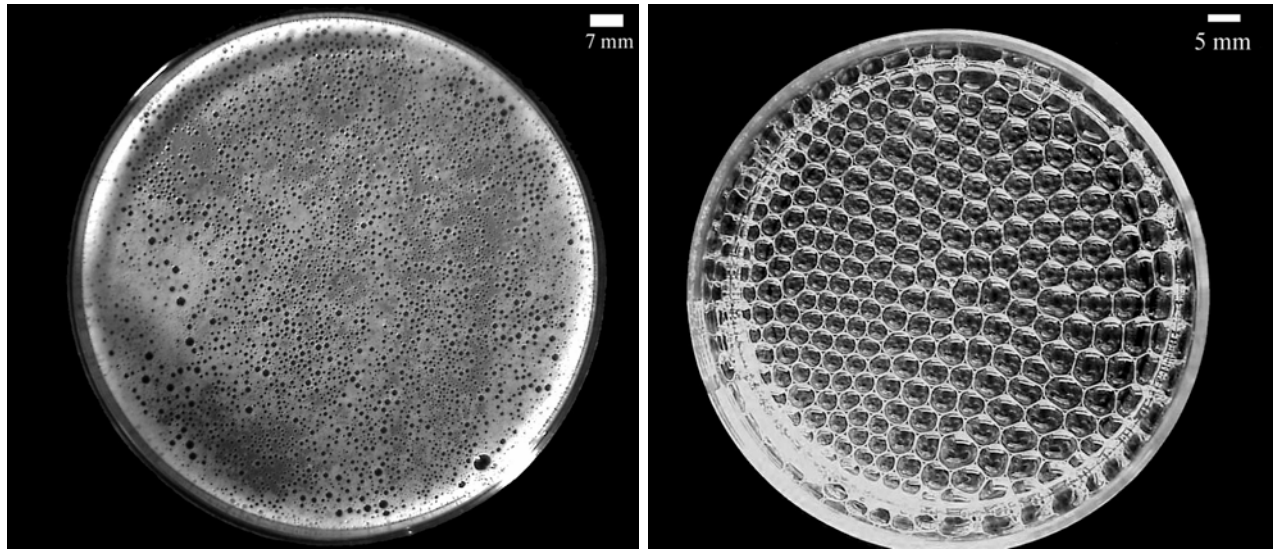


Abb. 9.1: Kugelschaumsystem (links) und Polyederschaumsystem (rechts) für Spreitungsuntersuchungen

Für die Beurteilung der präsentierten, durch Öl-Zusatz induzierten Spreitungsphänomene soll der Zeitpunkt $t = 0$ den Moment der Zugabe des jeweiligen Öls kennzeichnen.

Unabdingbar für eine Beurteilung von Spreitungsphänomenen auf der Basis des verwendeten experimentellen Aufbaus ist eine Charakterisierung des Schaumzerfalls bzw. des zeitlichen Verlaufs der vom Schaum befreiten Flüssigkeitsoberfläche ohne dass Öl auf die Schaumoberfläche aufgebracht wurde. Die entsprechenden zeitlichen Entwicklungen für das Kugelschaumsystem bzw. das Polyederschaumsystem sind in Abb. 9.2 und Abb. 9.4 dargestellt.

Die Quantifizierung erfolgt dabei stets dergestalt, dass im Kugelschaumsystem die vom Schaum befreite Fläche A als Funktion der Zeit t detektiert wird.

Im Polyederschaumsystem ist es sinnvoll, im zeitlichen Verlauf den Anteil N/N_0 aufzutragen, wobei N die Anzahl der zum Zeitpunkt t noch vorhandenen und N_0 die Anzahl der anfangs vorhandenen Schaumblasen beschreiben.

Der Zeitpunkt $t = 0$ ist hier gegeben durch die Beendigung der Schaumerzeugung.

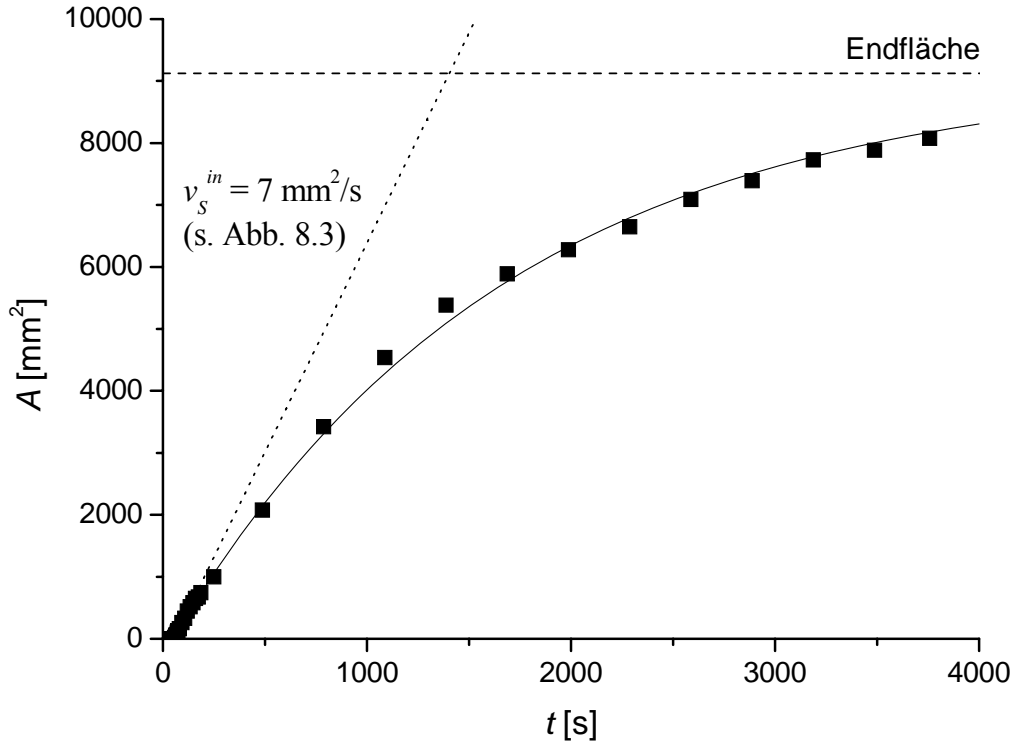


Abb. 9.2: $A(t)$ -Kurve eines Kugelschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 ohne Ölzusatz

Abb. 9.2 zeigt das Verhalten am Beispiel eines Kugelschaumes auf einer $91,2 \text{ cm}^2$ großen Oberfläche einer 1 mM TX-100-Lösung. Der Kugelschaum besteht aus übereinander liegenden kleinen Schaumkugeln mit Radien im Bereich einiger Zehntel Millimeter.

Unmittelbar nach Beendigung der Schaumerzeugung sind noch keinerlei Änderungen im $A(t)$ -Verlauf des Schaumteppichs zu erkennen. Nach einer Latenzzeit $t_0 = 55 \text{ s}$ erscheint erstmals freie, vom Schaum befreite Flüssigkeitsoberfläche, die anfangs linear mit der Zeit bei einer Geschwindigkeit von $7 \text{ mm}^2/\text{s}$ zunimmt (Abb. 9.3).

Der Kurvenverlauf kann sehr gut mit einer einfachen Exponentialfunktion angepasst werden. Hieraus folgt, dass die Freilegung der Fläche durch das statistische Platzen einzelner Schaumkügelchen erfolgt. Es gilt:

$$-\frac{dN}{dt} = k \cdot N \quad (9.1)$$

Die Zahl N der Schaumkügelchen ist proportional zur bedeckten Fläche $A_C = (A_0 - A)$. Daraus folgt:

$$-\frac{dA_C}{dt} = k \cdot A_C \quad (9.2)$$

und

$$A_C = A_0(1 - \exp(-k \cdot (t - t_0))) \quad (9.3)$$

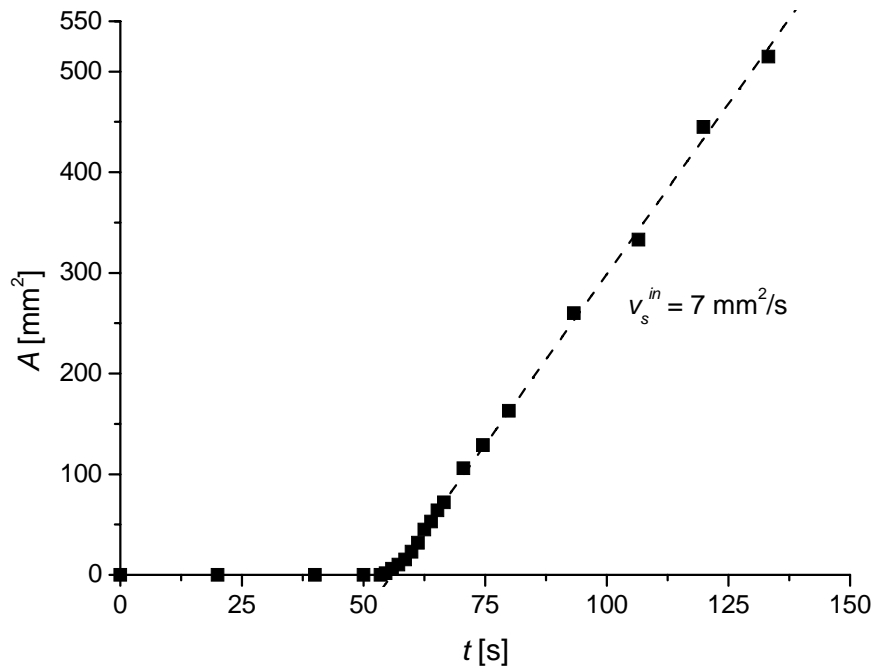


Abb. 9.3: Vergrößerter Anfangsbereich der $A(t)$ -Kurve eines Kugelschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 ohne Ölzusatz aus Abb. 9.2

Die Zeit t_0 bis zum Beginn der Bildung einer vom Schaum befreiten Flüssigkeitsoberfläche kann je nach Menge des erzeugten Schaums zwischen ca. einer Minute und zehn Minuten schwanken, da bevor die freie Lösungsoberfläche sichtbar wird, erst alle darüber liegenden Schaumschichten kollabieren müssen, so dass zwangsläufig größere Schaummengen in längeren Totzeiten zu Beginn der Messung resultieren.

Es ist hervorzuheben, dass der zeitliche Verlauf der Oberflächenfreilegung nach der Totzeit t_0 unabhängig von der mit gleichen Bläschengrößen aufgetragenen Schaummenge ist.

Das Schaumzerfallsverhalten ist am Beispiel des Polyederschaumes noch klarer zu erkennen. Abb. 9.4 zeigt die relative Blasenanzahl N/N_0 und die relative befreite Oberfläche A/A_0 (wobei A_0 die Gesamtfläche des Gefäßes bezeichnet) als Funktion der Zeit t . Auch hier kennzeichnet $t = 0$ den Zeitpunkt der beendeten Schaumgenerierung.

Deutlich ist zu erkennen, dass der aufgetragene Schaum etwa 20 s lang völlig stabil bleibt. Danach beginnen die ersten Schaumzellen zu platzen sowie zu verschmelzen, wobei jedoch zunächst die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche vom Schaum bedeckt bleibt. Dies beruht auf der Tatsache, dass im Zeitintervall von ca. $t = 20 - 25$ s Koaleszenzprozesse im Polyederschaum zwar die Blasenanzahl vermindern, den Platzbedarf der Schaumblasen indes nicht verringern. Durch die Abnahme der Zellenzahl und die damit verbundene Größenzunahme der Zellen verschwindet

schließlich der Druck, der zur Ausfüllung der Oberfläche führt. Wenn nun eine Schaumzelle an ihrer zur Luft gewandten Oberfläche platzt, wird eine freie Oberfläche gebildet, die sich ungefähr in der Mitte des Gefäßes sammelt.

Die Verringerung der Blasenzahl erfolgt in einer leicht kaskadenförmigen Weise. Dies rührt daher, dass in der Folge einer Filmruptur im Schaum Reorganisationen in der näheren Nachbarschaft dieses Ereignisses stattfinden, die ihrerseits in dem labilen Polyederschaumgebilde weitere Folgerupturen zu induzieren vermögen.

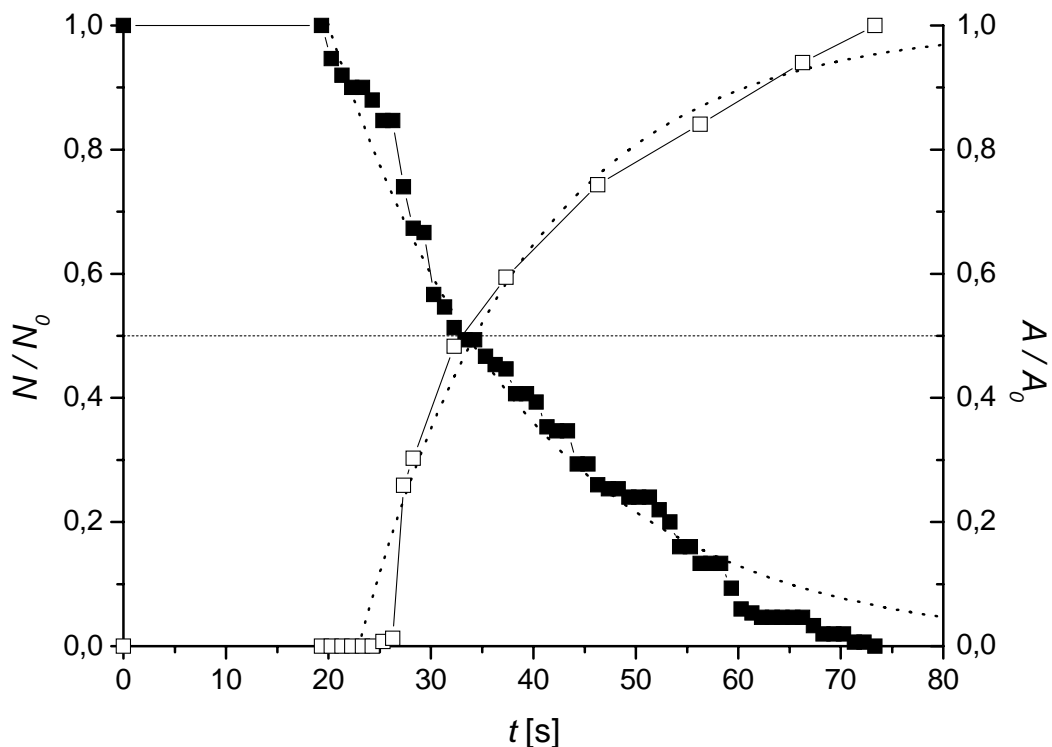


Abb. 9.4: N/N_0 (■)- und A/A_0 (□)-Kurve eines Polyederschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 ohne Ölzusatz

Abb. 9.5 zeigt die vom Schaum befreite Fläche A , aufgetragen als Funktion der Zahl der zerstörten Schaumpolyeder N . Deutlich ist zu erkennen, wie die Zahl der Schaumzellen bereits abnimmt, während noch keinerlei freie Lösungsoberfläche generiert wird. Die Steigung dieses in sehr guter Näherung linearen Verlaufs gibt die mittlere Fläche einer zerstörten Schaumzelle an und man erhält $\langle a_{\text{Polyeder}} \rangle = 30,0 \text{ mm}^2$ bzw. für den mittleren Schaumzellenradius $\langle r_{\text{Polyeder}} \rangle = 3,1 \text{ mm}$.

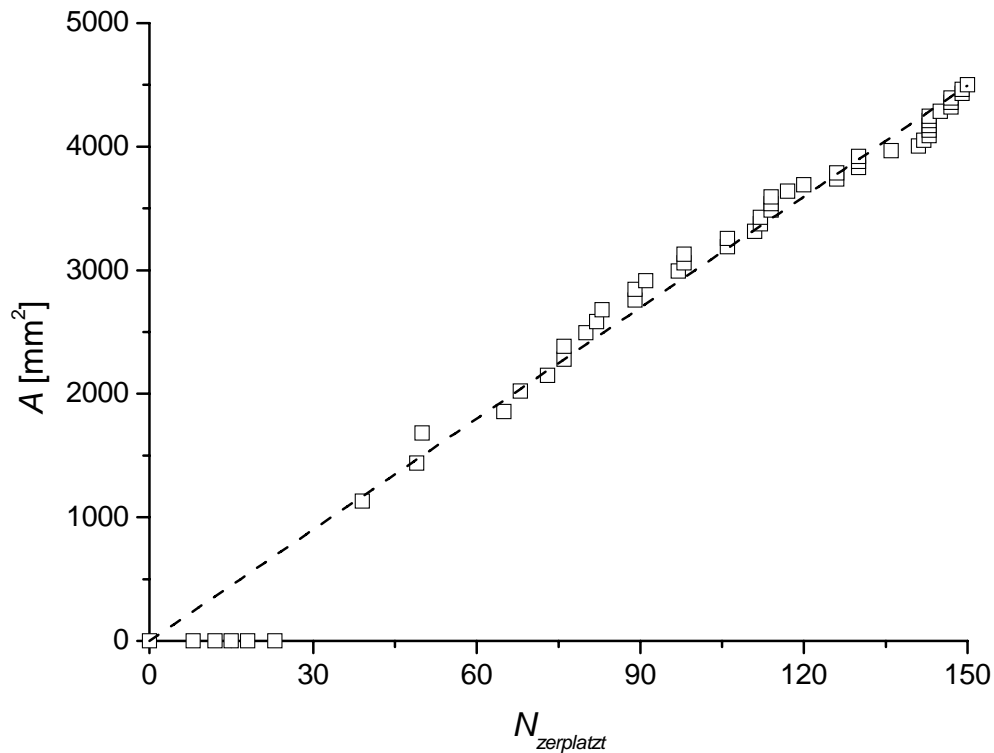


Abb. 9.5: Verlauf der vom Schaum befreiten Fläche A als Funktion der Zahl der zerplatzen Schaumzellen $N_{\text{zerplatzt}}$

Als die für eine Quantifizierung des Schaumzerfalls in Polyederschaumsystemen der vorliegenden Art sinnvollste Größe erweist sich die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der ursprünglich vorhandenen Blasenanzahl gemäß

$$N_{Bl}(t_{1/2}) = \frac{N_{Bl}^0}{2} \quad (9.4)$$

Wie Abb. 9.4 entnommen werden kann, koinzidiert diese mit sehr guter Genauigkeit mit dem Zeitpunkt, zu dem die Hälfte der Gefäßgrundfläche von Schaumblasen befreit ist und liegt bei $t_{1/2} = 33 \text{ s}$.

Die Relaxationszeiten des Blasenzerfalls ($\tau = 19,6 \text{ s}$) sowie der Flächenfreilegung ($\tau = 17,6 \text{ s}$) stimmen sehr gut überein und erweisen sich als sinnvolle Größe zur Charakterisierung des Schaumzerfalls. Die Relaxationszeiten sind hier wesentlich kürzer als im Kugelschaumsystem ($\tau = 1639,3 \text{ s}$). Dies ist mit Hilfe des folgenden Modells zu erklären: die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Schaumfilm ein zur Zerstörung führendes Ereignis eintritt, ist proportional zur Schaumfilmfläche. Deshalb ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass eine Schaumblase platzt, proportional zur Größe ihrer Oberfläche a . Dies bedeutet für die Zerfallskonstante k :

$$k = k_0 \cdot a \quad (9.5)$$

und es gilt

$$-\frac{dN}{dt} = k \cdot N = k_0 \cdot a \cdot N \quad (9.6)$$

Für die bedeckte Fläche $A_C = (A_0 - A)$ gilt demnach

$$-\frac{dA_C}{dt} = k_0 \cdot a \cdot A_C \quad (9.7)$$

Mit

$$\tau = \frac{1}{k_0 \cdot a} \quad (9.8)$$

erhält man somit

$$\frac{\tau_{Polyeder}}{\tau_{Kugel}} = \frac{a_{Kugel}}{a_{Polyeder}} \quad (9.9)$$

Für die Schaumblasenoberfläche findet man aus Abb. 9.5: $\langle a_{Polyeder} \rangle = 30,0 \text{ mm}^2$. Damit resultiert $k_0 = 0,0017 \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$. Aus τ_{Kugel} folgt demnach eine mittlere Blasenoberfläche des Kugelschaums von $\langle a_{Kugel} \rangle = 0,36 \text{ mm}^2$ bzw. ein mittlerer Blasenradius von $\langle r_{Kugel} \rangle = 0,34 \text{ mm}$.

9.3 Einfluss von Silikonölen auf das Schaumverhalten

9.3.1 Kugelschaumsystem

Abb. 9.6 und Abb. 9.7 zeigen den Einfluss der unmittelbar nach Beendigung der Schaumerzeugung erfolgenden Zugabe von 10 μl verschiedener Silikonöle im Vergleich zum ölfreien System. Das nicht spreitende Öl (APF130) zeigt keinerlei Einfluss (Abb. 9.6).

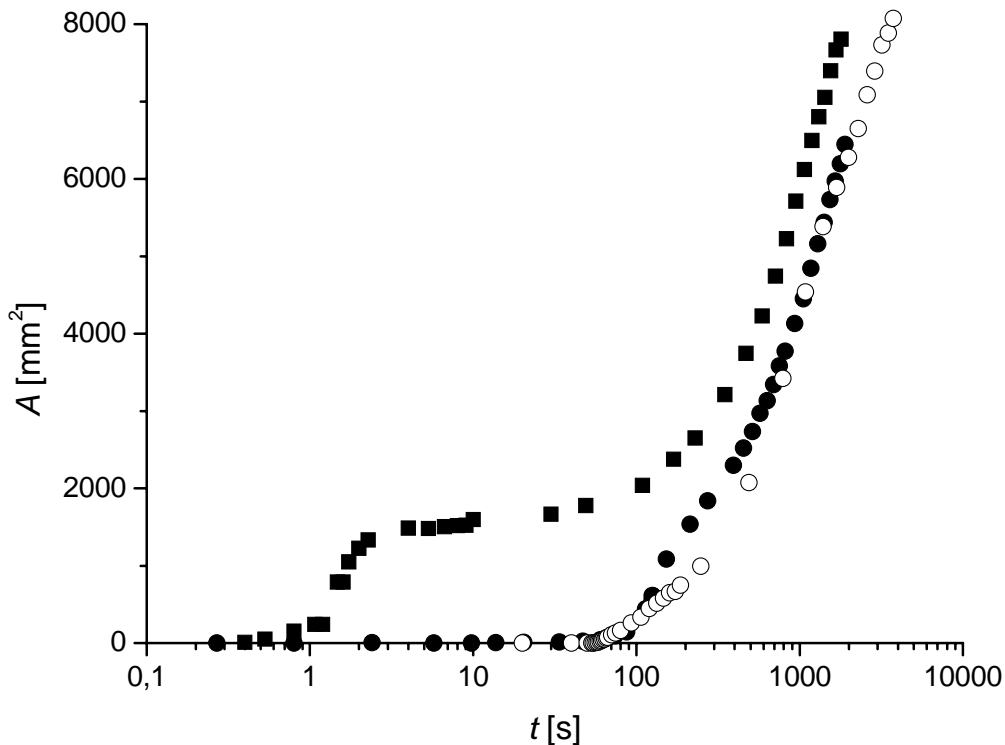


Abb. 9.6: $A(t)$ -Kurve eines Kugelschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 ohne Ölzusatz (○) sowie bei Aufbringen von 10 μl APF130 (●) bzw. 10 μl AK350 (■)

Im Gegensatz dazu führt die Spreitung der PDMS-Öle zu einer nahezu unverzögerten Freilegung von Teilen der Lösungsoberflächen. Nach einer weiteren Totzeit nach erfolgter Spreitung bildet sich die Schaumblasenmonoschicht. Deren Zerfall erfolgt nach Gl. (9.3). Die Relaxationszeiten bleiben dabei unverändert. (Abb. 9.6 und Abb. 9.7). Dieses Verhalten beweist, dass das Öl nur in seinem Spreitungsbereich Wirkung zeigt.

Das ungewöhnliche, in Kap. 9.1 beschriebene Spreitungsverhalten ist auch bei den vorliegenden Schaumsystemen zu beobachten. Die vom Schaum befreite Lösungsoberfläche nimmt hier mit dem niedrigviskosen HMDSO nach ca. 2 s über einen Zeitraum von 100 s hinweg wieder etwas ab, weil sich das gespreitete Öl während dieser Phase entsprechend zurückzieht. Nach diesem Zeitraum verhält sich das System wiederum analog zum $A(t)$ -Verlauf, der ohne Ölzusatz registriert wird. Es ist darauf hinzuweisen, dass der Rückzugseffekt für die PDMS-Öle AK5 oder AK350 wegen deren höheren Viskositäten nicht zu erkennen ist.

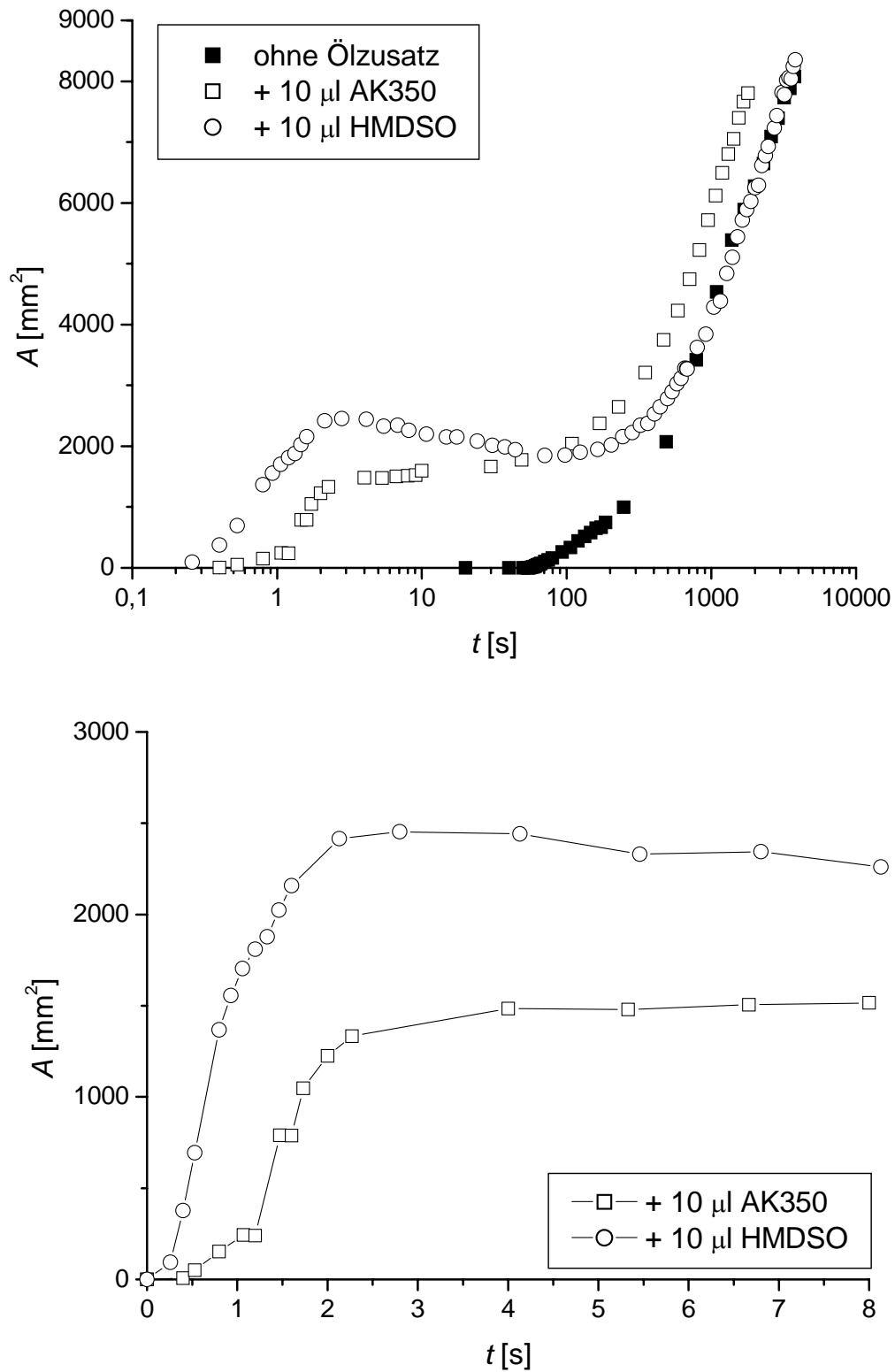


Abb. 9.7: $A(t)$ -Kurve eines Kugelschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 ohne Ölzusatz (■) sowie bei Aufbringen von 10 μ l AK350 (□) bzw. 10 μ l HMDSO (○);
oben: halblogarithmische Darstellung; unten: lineare Darstellung des Anfangsverlaufs

Der zeitliche Anfangsverlauf der Flächenfreilegung bei den spreitenden Ölen ist qualitativ in Abb. 9.8 dargestellt. Drei klar unterscheidbare Bereiche des $A(t)$ -Verlaufs lassen sich erkennen. Nach einer anfänglichen zeitlichen Verzögerung (Phase I; Induktionsphase) erfolgt zunächst eine schnelle Spreitung des Öltropfens binnen ca. 3 s auf eine Fläche von ca. $A = 1500 \text{ mm}^2$ (Phase II). An diesen Prozess schließt sich eine langsamere, zeitlich ausgedehnte Ausbreitung der freien Lösungsoberfläche an (Phase III; exponentielle Abnahme der bedeckten Schaumfläche). Deutlich ist zu erkennen, dass man aus dem sigmoiden Verlauf der Anfangskurve eine maximale Spreitgeschwindigkeit v_{\max} angeben kann. Diese Spreitungsgeschwindigkeit erwies sich in weiteren Messungen (Kap. 9.4 – 9.6) als markante Größe für die Charakterisierung unterschiedlicher Silikonöl-Compounds. Als Schaumzerfallsgeschwindigkeit wird die unmittelbar nach der initialen Spreitung des Silikonöls einsetzende Flächenfreilegungsgeschwindigkeit bezeichnet.

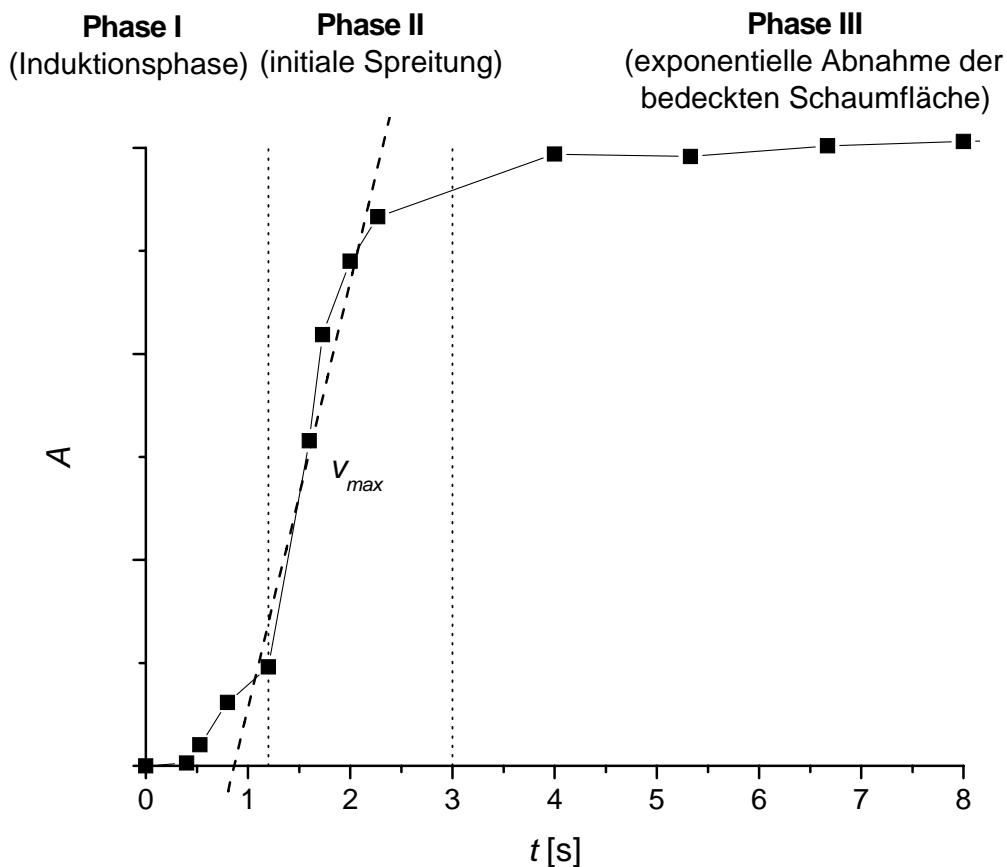


Abb. 9.8: Qualitative Gliederung des typischen $A(t)$ -Verlaufs spreitender Öle

Eine gesteigerte Schaumzerstörung lässt sich infolge des Aufbringens des Öltropfens bei keinem der genannten PDMS-Öle bzw. HMDSO visuell erkennen. Der beobachtete Effekt ist mithin ein reines Spreitungsphänomen.

Nimmt man eine gleichförmige Verteilung des aufgetragenen Öls innerhalb der gespreiteten Schicht nach Anschluss der Phase II an, erhält man mit den jeweiligen Werten für A und $V = 10 \mu\text{l}$ die Schichtdicke d der Ölschicht (Tab. 9.1).

	v_{max} [mm^2/s]	d [nm]
HMDSO	1250	4,1
AK5	641	9,1
AK350	791	6,7

Tab. 9.1: Zusammenfassung der Werte für v_{max} und d für die Spreitung von jeweils $10 \mu\text{l}$ der Öle HMDSO, AK5, AK350 auf einer mit Kugelschaum bedeckten Oberfläche von 1 mM TX-100

Führt man das in Abb. 9.7 für AK350 wiedergegebene Experiment mit einem Ölvolumen von $V = 20 \mu\text{l}$ durch, bleiben die qualitativen Charakteristika des $A(t)$ -Verlaufs vollständig erhalten. Die gespreitete Schicht nimmt hier eine Dicke von $d = 9,0 \text{ nm}$ am Ende von Phase II an.

Eindeutige Trends als Funktion der in der Reihenfolge $\text{HMDSO} < \text{AK5} < \text{AK350}$ steigenden Viskosität der Öle lassen sich Tab. 9.1 nicht entnehmen. Für die nachfolgenden Betrachtungen ist das Hauptaugenmerk auf die für AK350 gewonnenen Daten zu legen.

9.3.2 Polyederschaumsystem

Den Ergebnissen aus Kap. 9.3.1 werden in diesem Abschnitt entsprechende Untersuchungen an Polyederschaumsystemen gegenüber gestellt. Die Wirkung von $V = 10 \mu\text{l}$ verschiedener Silikonöle auf N/N_0 ist in Abb. 9.9 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der N/N_0 -Kurven von AK5 und AK10 verzichtet.

HMDSO, die PDMS-Öle AK5 und AK10 sowie das PPMS-Öl APF130 beeinflussen die qualitative Zerfallscharakteristik des Polyederschaumsystems nur unwesentlich. Der qualitative zeitliche Verlauf von N/N_0 dieser Öle folgt ohne signifikante Abweichungen dem in Abb. 9.4 präsentierten.

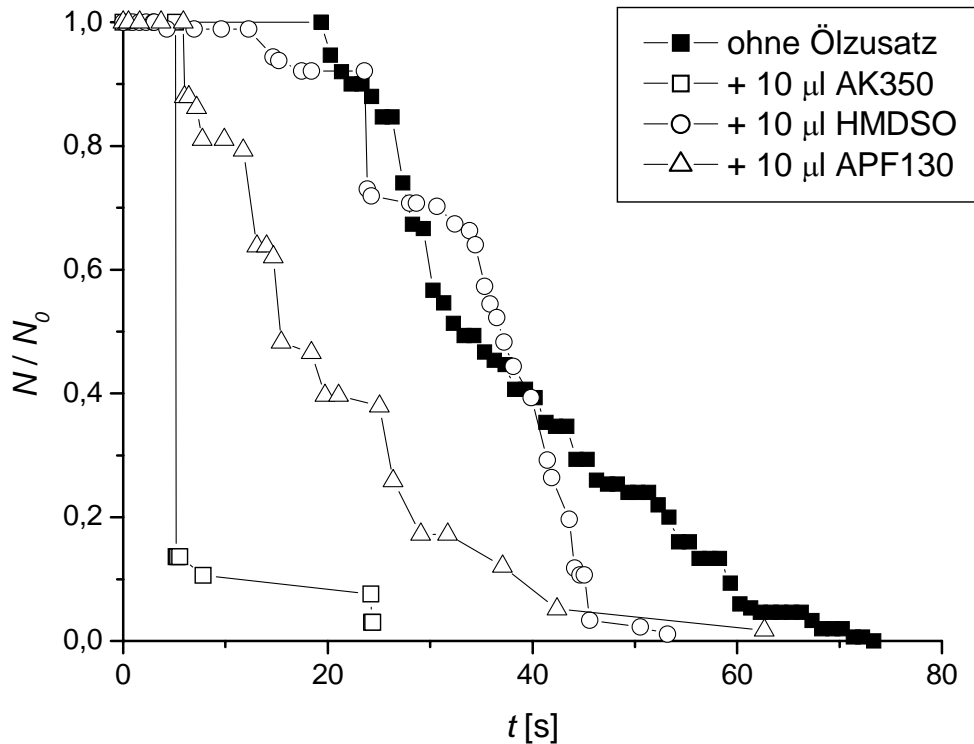


Abb. 9.9: Zeitlicher Verlauf von N/N_0 eines Polyederschums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 bei Aufbringen von 10 μl verschiedener Silikonöle

Die Einwirkungszeit t_0 der zugefügten Öle bis zum einsetzenden Schaumzerfall verringert sich signifikant.

Die Relaxationszeiten des Schaumzerfalls bleiben bei Zusatz von HMDSO bzw. dem PPMS-Öl APF130 genauso groß wie im Falle ohne Ölzusatz. Beim spreitenden PDMS-Öl AK350 erfolgt aber nach einer Induktionszeit von ca. $t_0 = 5$ s ein schlagartiger Zerfall von mehr als 80 % der anfänglich vorhandenen Schaumzellen binnen ca. 70 ms. Erhalten gebliebene Restblasen platzen anschließend binnen eines gestreckten Zeitfensters von weiteren ca. 30 s. Dieses Verhalten konnte reproduzierbar in allen Einzelexperimenten gefunden werden.

Die Halbwertszeiten vom Zeitpunkt des Aufbringens des jeweiligen Öltropfens betragen $t_{1/2} = 36$ s (HMDSO), 28 s (AK5), 27 s (AK10) sowie 15 s (APF130). Berücksichtigt man, dass zwischen Beendigung der Schaumerzeugung und Aufbringen des Öls ca. 2 – 3 s verstreichen, kann im Vergleich zum unbeeinflussten System ohne Öl (S. 189; $t_{1/2} = 33$ s) konstatiert werden, dass die Zugabe der besagten Öle keine nennenswerte Beschleunigung des Schaumzerfalls bewirkt.

9.4 Einfluss von Kieselsäure/ Silikonöl-Mischungen auf das Schaumverhalten

9.4.1 Kugelschaumsystem

Abb. 9.10 zeigt exemplarisch den Einfluss von Kieselsäure-Partikeln, die gemäß der in Kap. 3.1 beschriebenen Vorgehensweise in Silikonöle eingearbeitet wurden, auf die Freilegung der Oberfläche eines Kugelschaumsystems durch ein entsprechendes Silikonöl-Compound.

Es sind drei Zeitbereiche klar zu unterscheiden. Der Induktionsbereich, in dessen Verlauf keine Schaumbefreiung der Lösungsoberfläche beobachtet wird, bleibt bei allen drei Systemen unverändert und dauert ca. 0,8 s. Im Bereich bis ca. $t = 2$ s liegt die maximale Spreitungsgeschwindigkeit v_{max} . Es ist deutlich zu erkennen, dass v_{max} bei Zugabe ursprünglich hydrophiler Kieselsäurepartikel nur wenig ansteigt. Wesentlich größer wird v_{max} hingegen in Gegenwart der originär hydrophoben SiO_2 -Partikel HDK H15 (Tab. 9.2). Der sich daran anschließende Bereich der Schaumzerstörung mündet nach ca. 100 s für das Compound mit ursprünglich hydrophilen Partikeln nahezu in die Kurve des Öls ohne Zusatz. Deutlich erhöht ist aber die Schaumzerfallsgeschwindigkeit bereits unmittelbar nach dem Ende der Spreitphase bis ca. $t = 90$ s im System mit den hydrophoben Partikeln.

Wegen des geringen Einflusses des Zusatzes hydrophiler Partikel werden im Folgenden nur noch Systeme mit hydrophoben Partikeln untersucht.

Dabei wurde wiederum das charakteristische Verhalten des *per se* spreitenden PDMS-Öls (AK350) mit dem nicht spreitenden PPMS-Öl (APF130) verglichen (Tab. 9.2). Abb. 9.11 oben zeigt, dass beim PPMS-Öl bereits in der dort lang andauernden Induktionsphase durch den Zusatz von HDK H15 eine signifikante Flächenfreilegung im Vergleich zum Öl ohne Partikelzusatz einsetzt. Die enorme Steigerung der Anfangsspreitungsgeschwindigkeit v_{max} ist in Abb. 9.11 unten verdeutlicht. Die Videoanalyse zeigt, dass in diesem Bereich eine Schaumzerstörung eintritt.

	v_{max} [mm^2/s]
AK350	791
AK350 + 5 Gew.-% HDK V15	1140
AK350 + 5 Gew.-% HDK H15	1587
APF130	---
APF130 + 5 Gew.-% HDK H15	64

^{*)} aufgrund des $A(t)$ -Verlaufs nicht unzweifelhaft bestimmbar

Tab. 9.2: Zusammenfassung der Werte für v_{max} für die Spreitung von jeweils 10 μl verschiedener Kieselsäure/ Silikonöl-Mischungen auf einer mit Kugelschaum bedeckten Oberfläche von 1 mM TX-100

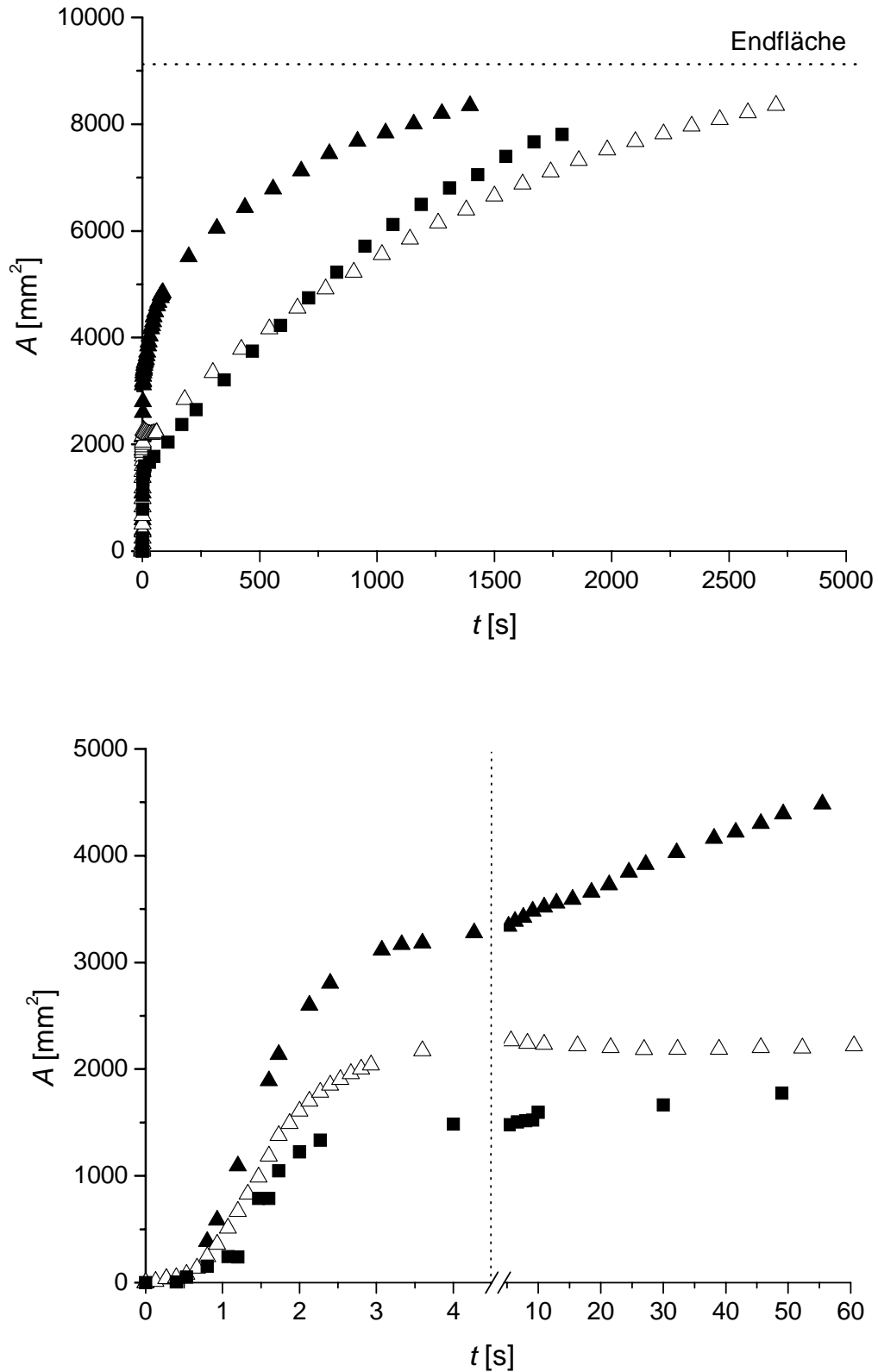


Abb. 9.10: $A(t)$ -Kurve eines Kugelschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 bei Aufbringen von $10\ \mu\text{l}$ AK350 (\blacksquare), AK350 + 5 Gew.-% HDK V15, ΔT (\triangle) bzw. AK350 + 5 Gew.-% HDK H15, ΔT (\blacktriangle); Gesamtübersicht (oben) und Anfangsbereich (unten)

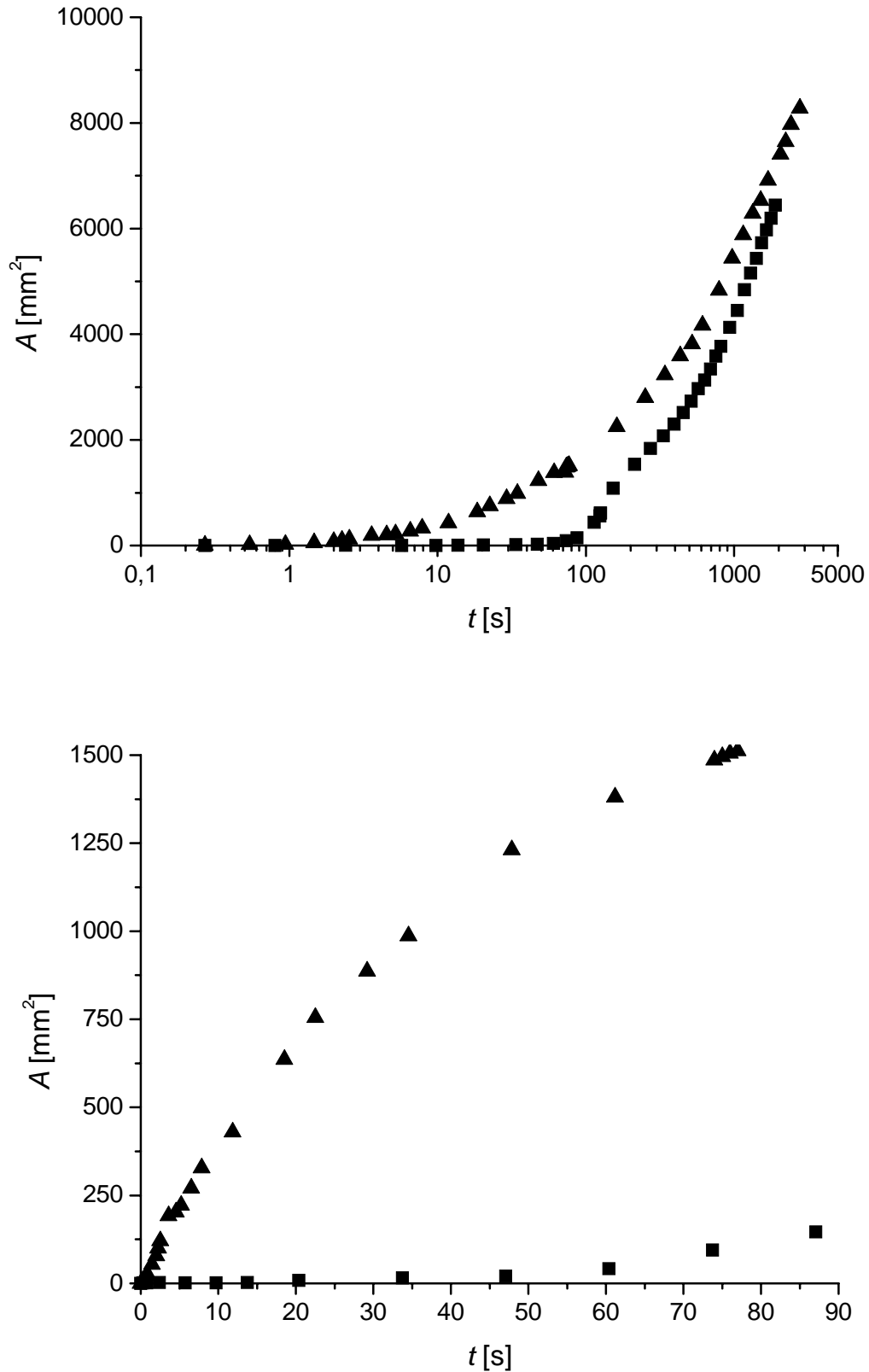


Abb. 9.11: $A(t)$ -Kurve eines Kugelschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 bei Aufbringen von 10 μ l APF130 (■) bzw. APF130 + 5 Gew.-% HDK H15, ΔT (▲); Gesamtübersicht (oben) und Anfangsbereich (unten)

9.4.2 Polyederschaumsystem

Die Zerstörung von Polyederschäumen erfolgt nahezu momentan, wenn Kieselsäure-Partikel in den Silikonölen enthalten sind. Es ist bemerkenswert, dass dort originär hydrophile Partikel genauso stark wirken wie ursprünglich hydrophobe SiO_2 -Partikel. Sowohl die Zeit bis zum Beginn der Schaumzerstörung als auch die Dauer des Schaumzerfalls sind gegenüber den partikelfreien Ölen stark verkürzt. Die Anpassung des Kurvenverlaufs durch Exponentialfunktionen gelingt nicht mehr. Es ist demnach sinnvoll, die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ der Schaumsysteme anzugeben. Diese werden von $t_{1/2} = 5,2$ s ohne Kieselsäure-Zusatz auf $t_{1/2} = 1,6$ s (für beide Kieselsäure-Zusätze) verringert. Dabei gilt es zu beachten, dass der $N_{Bl}^{rel}(t)$ -Verlauf in Gegenwart von Kieselsäuren einer sigmoiden Struktur folgt und nicht die abrupte Charakteristik reinen AK350 aufweist (Abb. 9.12).

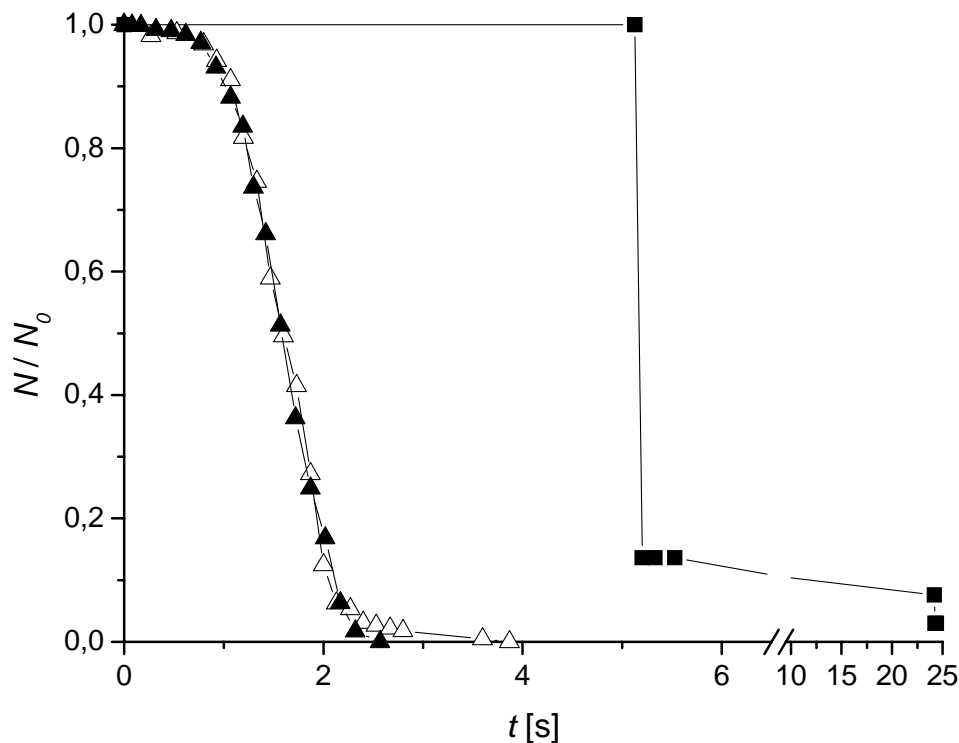


Abb. 9.12: Zeitlicher Verlauf von N/N_0 eines Polyederschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 bei Aufbringen von 10 μl AK350 (■), AK350 + 5 Gew.-% HDK V15, ΔT (△) bzw. AK350 + 5 Gew.-% HDK H15, ΔT (▲)

Auch im System APF130 + 5 Gew.-% HDK H15 kann gegenüber dem PPMS-Öl ohne Zusatz eine gesteigerte Destabilisierung des Polyederschaums deduziert werden. Die Halbwertszeit liegt mit $t_{1/2} = 4$ s hier deutlich niedriger als der Wert für APF130-Öl ($t_{1/2} = 15$ s).

9.5 Einfluss von Silikonharz/ Silikonöl-Mischungen auf das Schaumverhalten

Im folgenden Abschnitt wird die Wirkung einer Zugabe der Silikonharze MQ803, B1100 bzw. BS1321 auf das Spreitungsverhalten des PDMS-Öls AK350 bzw. des PPMS-Öls APF130 beleuchtet. Die jeweiligen Compounds wurden – sofern nicht anderweitig vermerkt – gemäß der in Kap. 3.1 beschriebenen Vorgehensweise hergestellt.

9.5.1 Kugelschaumsystem

Eine Zusammenfassung der jeweiligen Spreitungscharakteristika durch die Implementierung der drei Silikonharze in das PDMS-Öl AK350 ist in Abb. 9.13 präsentiert.

Der Zusatz von Silikonharz zum Silikonöl verändert den Mechanismus der Schaumzerstörung grundlegend. Es ist zwar eine starke Steigerung der maximalen Spreitungsgeschwindigkeit v_{max} in Gegenwart von 10 Gew.-% MQ803 (Abb. 9.13 Symbol: \square und Abb. 9.14; NB Zeit- und Flächenskala) zu beobachten. Die Geschwindigkeit konnte hier zu $v_{max} = 2683 \text{ mm}^2/\text{s}$ determiniert werden. Der wesentliche neue Effekt ist aber die Tatsache, dass die sich an die Spreitung anschließende Schaumzerstörung nahezu linear mit der Zeit voranschreitet und wesentlich schneller verläuft als bei den Systemen ohne Silikonharz MQ803. Die Schaumzerstörung erfolgt ausschließlich durch Zerstörung von Schaumblasen am Rande des gespreiteten Öls.

Die $A(t)$ -Verläufe durch den Zusatz von B1100 (\blacktriangle) bzw. BS1321 (\triangle) entsprechen einander sehr gut. Auch hier bewirkt zwar der Silikonharzzusatz eine deutliche Steigerung der maximalen Spreitungsgeschwindigkeit gegenüber dem PDMS-Öl ohne Zusatz (Tab. 9.3). Eine signifikant gesteigerte Schaumdestabilisierung lässt sich hingegen für diese beiden Öl/ Silikonharz-Systeme nicht nachweisen.

	$v_{max} [\text{mm}^2/\text{s}]$
AK350	791
AK350 + 10 Gew.-% MQ803	2683
AK350 + 10 Gew.-% B1100	1195
AK350 + 10 Gew.-% BS1321	1329

Tab. 9.3: Gegenüberstellung der v_{max} -Werte in PDMS/ Silikonharz-Mischungen mit jeweils 10 Gew.-% verschiedener Silikonharze

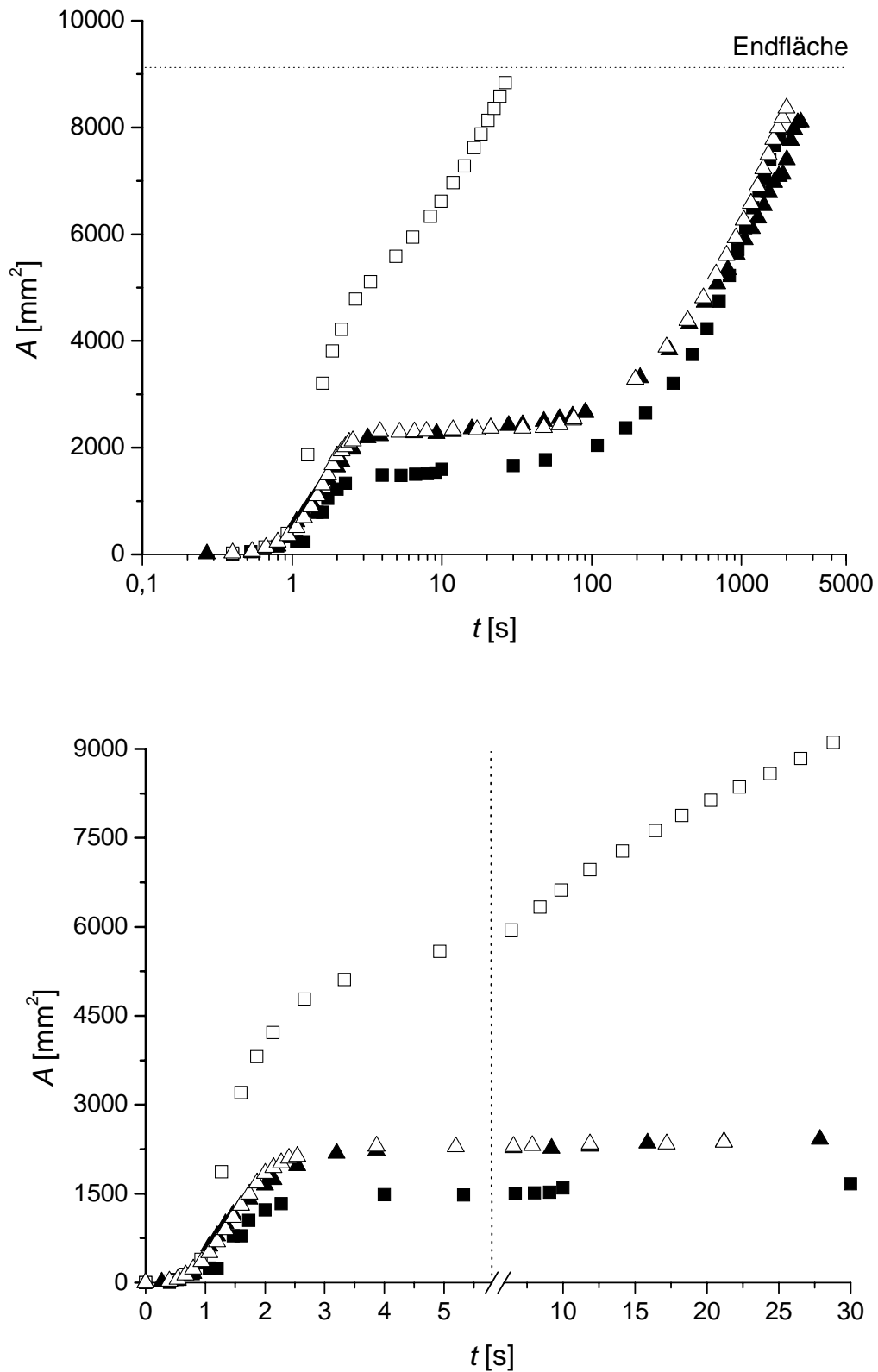


Abb. 9.13: $A(t)$ -Kurve eines Kugelschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 bei Aufbringen von $10 \mu\text{l}$ AK350 ohne Zusatz (■), + 10 Gew.-% MQ803, ΔT (□), + 10 Gew.-% B1100, ΔT (▲) bzw. + 10 Gew.-% BS1321, ΔT (△); Gesamtübersicht (oben) und Anfangsbereich (unten)

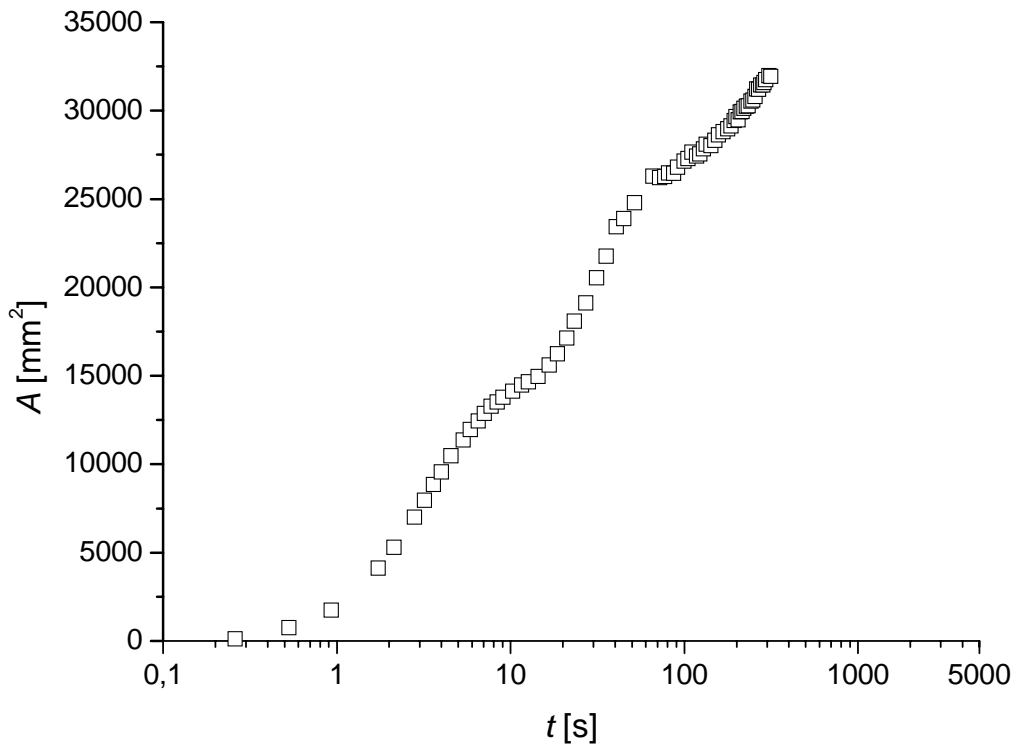


Abb. 9.14: $A(t)$ -Kurve eines Kugelschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 bei Aufbringen von $10\ \mu\text{l}$ AK350 + 10 Gew.-% MQ803, ΔT in Gefäß mit ca. $300\ \text{cm}^2$ Durchmesser

Die entsprechenden experimentellen Ergebnisse für das PPMS-Öl APF130 sind in Abb. 9.15 und Tab. 9.4 wiedergegeben.

	v_{\max} [mm^2/s]
APF130	---
APF130 + 10 Gew.-% MQ803	1219
APF130 + 10 Gew.-% B1100	738
APF130 + 10 Gew.-% BS1321	7

Tab. 9.4: Gegenüberstellung der v_{\max} -Werte in PPMS/ Silikonharz-Mischungen mit jeweils 10 Gew.-% verschiedener Silikonharze

Auffällig ist die große zeitliche Verzögerung mit der im BS1321-Compound ein nennenswerter Spreitungsprozess einsetzt (Δ).

Hinsichtlich einer schaumzerstörenden Wirkung der Silikonöl-Compounds ist eine zweifelsfreie Aussage nicht eindeutig zu treffen. Als gesichert darf gelten, dass bei Zusatz von MQ803 eine deutlich sichtbare, starke Schaumdestabilisierung zu erkennen ist. Für die Silikonharze B1100 sowie BS1321 kann eine solche Wirkung allenfalls erahnt werden.

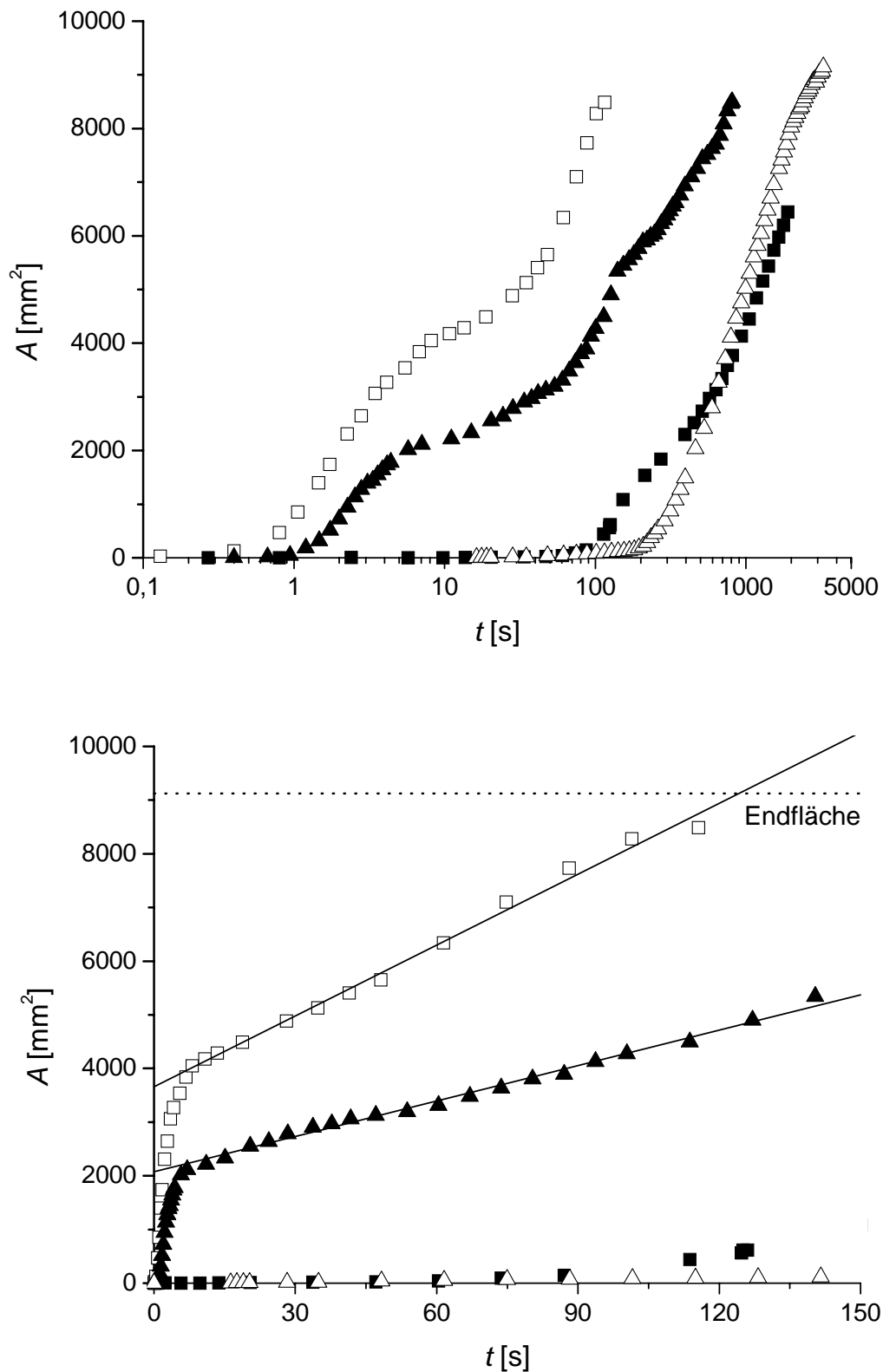


Abb. 9.15: $A(t)$ -Kurve eines Kugelschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 bei Aufbringen von 10 μ l APF130 ohne Zusatz (■), + 10 Gew.-% MQ803, ΔT (□), + 10 Gew.-% B1100, ΔT (▲) bzw. + 10 Gew.-% BS1321, ΔT (△); Gesamtübersicht (oben) und Anfangsbereich (unten)

Aus Tab. 9.3 und Tab. 9.4 geht hervor, dass die drei untersuchten Silikonharze untereinander stark unterschiedlich zu wirken vermögen. Die für die Schaumzerstörung interessanten Eigenschaften sind beim Silikonharz MQ803 am stärksten ausgeprägt.

9.5.2 Polyederschaumsystem

In den Polyederschaumsystemen wirken die Zusätze der drei Silikonharztypen zu jeweils den beiden Öarten PDMS und PPMS ebenso die Schaumzerstörung beschleunigend wie Kieselsäurezusätze. Die Schaumzerstörung erfolgt meist jedoch zu schnell, um signifikante Unterschiede herauszuarbeiten.

Eine Gegenüberstellung der $t_{1/2}$ -Werte für die untersuchten Compounds ist in Tab. 9.5 getätigt.

Silikonharzzusatz	$t_{1/2}$ [s]	
	AK350	APF130
---	5,2	15,1
+ 10 Gew.-% MQ803	0,7	1,6
+ 10 Gew.-% B1100	4,1	2,5
+ 10 Gew.-% BS1321	1,7	24,5

Tab. 9.5: Gegenüberstellung der $t_{1/2}$ -Werte für PDMS bzw. PPMS/ Silikonharz-Mischungen

9.5.3 Zum Einfluss der Compound-Herstellung

Das oben beschriebene Verhalten wurde bei Proben mit gleichbleibender Vorbehandlung durch Kochen mit KOH/ MeOH gefunden. Zum Vergleich wurde untersucht, wie Silikonöle wirken, bei denen die Silikonharze bei Raumtemperatur ohne weitere KOH/ MeOH- bzw. Hitzebehandlung eingearbeitet wurden. In keinem Fall wurde dabei beobachtet, dass irgendeiner der interessierenden Prozesse beschleunigt wurde (Tab. 9.6). Um das Schaumzerfallsverhalten zu charakterisieren, soll im Folgenden die Zeit $t_{3/4}$ angegeben werden, nach der $\frac{3}{4}$ der Schaumoberfläche freigelegt sind.

Beim PPMS-System ist die während der Spreitphase zu beobachtende Schaumzerstörung deutlich schwächer, wenn die Silikonharze nicht gekocht wurden. Die maximale Spreitgeschwindigkeit verringert sich hierdurch in geringem Maße. Bei allen dreien der untersuchten Silikonharze sind die Unterschiede der Eigenschaften bei Verwendung von behandelten und unbehandelten Compounds analog.

Beim PDMS-Öl bleibt der Zusatz der Silikonharze nahezu ohne Wirkung, wenn diese nicht durch Kochen und Behandlung mit KOH/ MeOH in das System eingearbeitet wurden.

PDMS-System (AK350)				PPMS-System (APF130)		
	ν_S^{II} [mm ² /s]	$t_{3/4}$ [s]	Schaum- zerstörung ^{*)}	ν_S^{II} [mm ² /s]	$t_{3/4}$ [s]	Schaum- zerstörung ^{*)}
ohne Compound	---	2523	0	---	2523	0
reines Öl	791	1386	0	---	2209	0
10 Gew.-% MQ803	746	170	+	1014	121	+
10 Gew.-% MQ803 (ΔT)	2683	3	+	1219	73	++
10 Gew.-% B1100	412	1710	0	864	1611	0
10 Gew.-% B1100 (ΔT)	1195	1660	0	738	403	(+)
10 Gew.-% BS1321	99	1660	0	15	1554	0
10 Gew.-% BS1321 (ΔT)	1329	1300	0	7	1518	(+)

^{*)} gemäß den Beobachtungen im Kugelschaumsystem

Tab. 9.6: Zusammenfassung ausgewählter Kenngrößen zu den Untersuchungen in Kugelschaumsystemen

Da sich aus den Polyederschaumexperimenten bei den hier untersuchten Silikonharz/ Silikonöl-Mischungen keine nennenswerten Abweichungen von den Werten aus Tab. 9.5 ermitteln lassen, wird auf die Auflistung der $t_{1/2}$ -Werte für die nicht mit KOH/ MeOH und hitzebehandelten Compounds verzichtet.

9.5.4 Zum Einfluss der Silikonharzzusätze auf die Grenzflächenspannungen

Die in diesem Abschnitt präsentierten Grenzflächenspannungsmessungen wurden nach der Methode des hängenden Tropfens (Kap. 3.7) determiniert.

Das typische Verhalten der Grenzflächenspannung Öl/ wässrige Tensidlösung $\gamma_{Ö/w}$ ist in Abb. 9.16 verdeutlicht. Selbst ein Zusatz von 10 Gew.-% des Silikonharzes MQ803 verändert die Werte nur um maximal ca. 0,5 mN/m. Auch die maximalen zeitlichen Veränderungen bleiben auf etwa 1,5 mN/m beschränkt und sind auf die dynamischen Vorgänge bei der Tensidadsorption zurückzuführen. Das Silikonharz selbst nimmt an Adsorptionsvorgängen aus der Öl-Volumenphase heraus an die Grenzfläche nicht teil, da die Verläufe des reinen Öls sowie der Öl/ Silikonharz-Mischung identisch sind. Ein signifikanter Einfluss dieser Grenzflächenspannung auf das Spreitungsgeschehen ist nicht zu erkennen (Abb. 9.16 und Tab. 9.7).

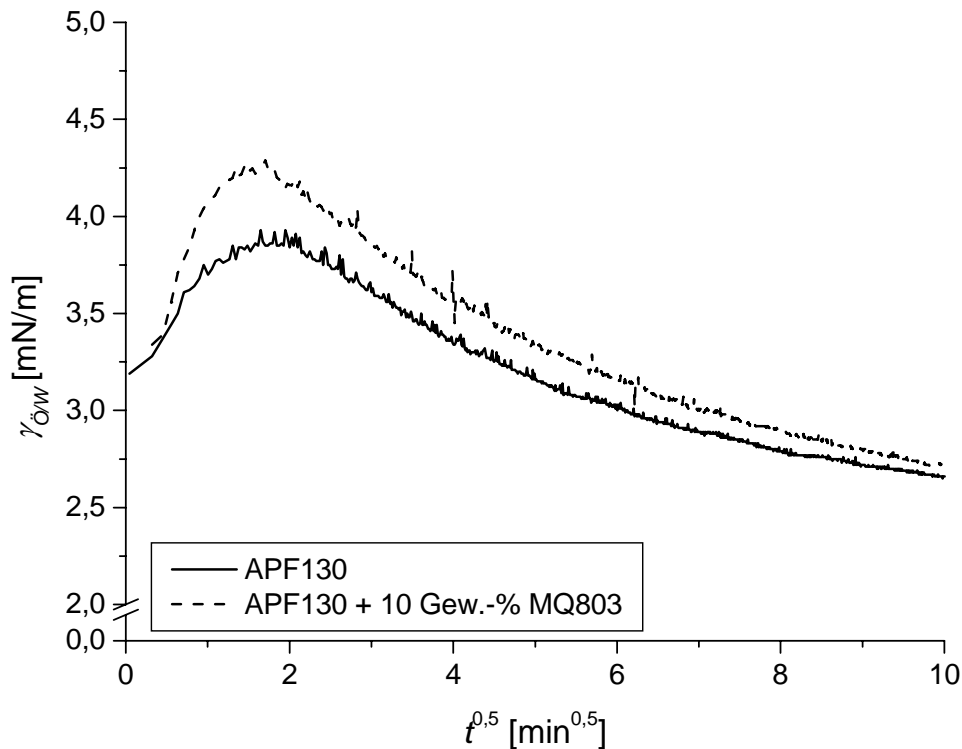


Abb. 9.16: Grenzflächenspannung $\gamma_{\text{ö/w}}$ zwischen 1 mM TX-100 und APF130 bzw. APF130 + 10 Gew.-% MQ803 als Funktion der Zeit; ermittelt nach der Methode des hängenden Tropfens

Die Oberflächenspannungen $\gamma_{\text{ö/L}}$ der Silikonöle erreichen unmittelbar nach Herstellung des jeweiligen Tropfens ihren Gleichgewichtswert. Die Oberflächenspannung des PDMS-Öls ist mit $\gamma_{\text{ö/L}} = 21,0 \text{ mN/m}$ geringer als die des PPMS-Öls mit $\gamma_{\text{ö/L}} = 27,8 \text{ mN/m}$. Die Zugabe von Silikonharzen bewirkt beim PDMS-Öl nur eine marginale Verringerung der Oberflächenspannung (Tab. 9.7).

	AK350	AK350 + 10 Gew.-% MQ803	AK350 + 10 Gew.-% MQ803 (KOH/ MeOH + ΔT)
$\gamma_{\text{ö/L}}$ [mN/m]	$21,0 \pm 0,2$	$20,8 \pm 0,2$	$20,2 \pm 0,1$
$\gamma_{\text{ö/w}}$ [mN/m]	$5,0 \pm 0,1$	$(3,8 \pm 0,3)^*)$	$(3,5 \pm 0,4)^*)$

^{*)} aufgrund der niedrigen Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen den 10 Gew.-% MQ803 enthaltenden Compounds und 1 mM TX-100 war deren zuverlässige $\gamma_{\text{ö/w}}$ -Bestimmung nicht möglich; deshalb wurden Compounds mit 5 Gew.-% MQ803 zur Bewertung herangezogen

Tab. 9.7: Oberflächen ($\gamma_{\text{ö/L}}$)- und Grenzflächenspannungsmessungen ($\gamma_{\text{ö/w}}$) von AK350/ MQ803-Mischungen

Ein interessanter Nebeneffekt der Messungen von $\gamma_{\text{ö/w}}$ nach der Methode des hängenden Tropfens geht aus Abb. 9.17 hervor. Dabei zeigt sich, dass im zeitlichen Verlauf eine zunehmende Trübung der Tropfengrenzfläche eintritt, wenn im Öl Silikonharz enthalten ist.

Für weitere Details zu diesem Phänomen wird auf Kap. 10 verwiesen.

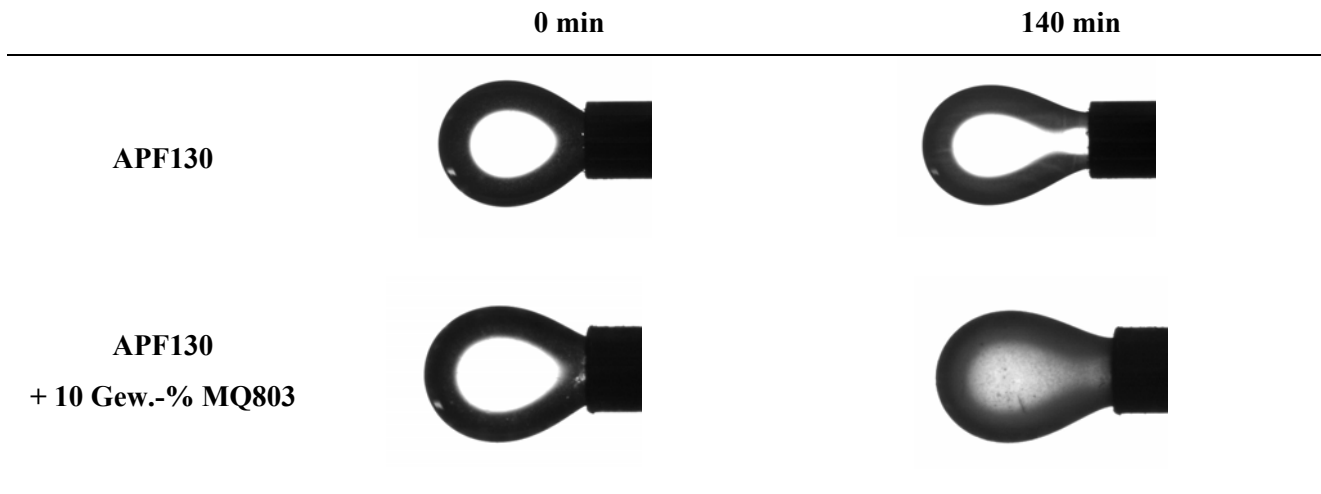


Abb. 9.17: Auftreten einer Trübung im zeitlichen Verlauf bei den Grenzflächenspannungsmessungen gemäß der Methode des hängenden Tropfens in Gegenwart von Silikonharz MQ803 im Silikonöl (Öl = Tropfenphase)

Im Gegensatz dazu nimmt die Oberflächenspannung beim PPMS-Öl durch Silikonharzzugabe deutlich ab. Dabei ist aber zu beobachten, dass erst nach längerer Zeit der Endwert der Oberflächenspannung erreicht wird (Abb. 9.18). Dieser Endwert wird bereits bei Zusatz von geringsten Mengen der Silikonharze angestrebt.

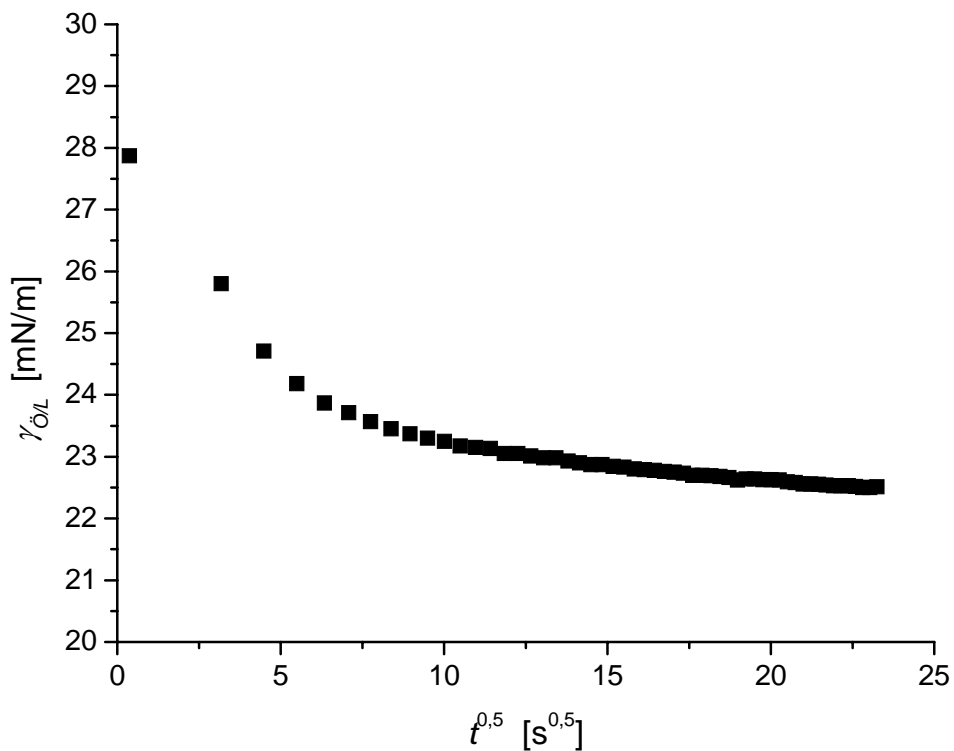


Abb. 9.18: Exemplarischer $\gamma_{\text{Ö/L}}(t)$ -Verlauf des Compounds APF130 + 0,001 Gew.-% MQ803

Der Anfangswert der Oberflächenspannung $\gamma_{\text{ö/L}}^0$, d.h. der Wert von $\gamma_{\text{ö/L}}$ unmittelbar nach erfolgter Tropfenerzeugung bleibt jedoch bis zu einer charakteristischen Konzentration von ca. 0,5 Gew.-% nahezu unverändert und sinkt bei höheren Konzentrationen deutlich ab (Abb. 9.19 bis Abb. 9.22). Besonders interessant ist nun, dass mit dem Absinken der initialen Oberflächenspannung $\gamma_{\text{ö/L}}^0$ eine enorme Zunahme von v_{max} bzw. der Schaumzerstörungsgeschwindigkeit (gekennzeichnet durch $t_{1/2}$ im Polyederschaum) koinzidiert. Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, dass oberhalb eines Silikonharzgehalts von ca. 0,5 Gew.-% zwar einerseits die Werte für $\gamma_{\text{ö/L}}^0$ quasi unverändert bleiben, jedoch noch ein drastischer Anstieg von v_{max} zu beobachten ist.

Es ist eindeutig bewiesen, dass die Erhöhung der Schaumzerstörungsgeschwindigkeit auf die durch den Silikonharzzusatz bewirkte verringerte Oberflächenspannung zurückzuführen ist.

Dieser Befund korreliert mit den Erwartungen, die aus der Berechnung des Spreitungskoeffizienten gemäß Gl. (2.25) hervorgehen (Tab. 9.8).

	$\gamma_{\text{w/L}}$ [mN/m]	$\gamma_{\text{ö/L}}^0$ [mN/m]	$\gamma_{\text{ö/w}}^0$ [mN/m]	S [mN/m]
c (MQ803) < 0,5 Gew.-%	$31,9 \pm 0,1$	$27,2 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,9$	$0,6 \pm 1,4$
c (MQ803) \geq 0,5 Gew.-%	$31,9 \pm 0,1$	$22,3 \pm 0,7$	$4,1 \pm 0,9$	$5,5 \pm 1,7$

Tab. 9.8: Grenzflächenspannungen und Spreitungskoeffizienten im System 1 mM TX-100 + (APF130 + MQ803)

Der Zusatz von MQ803 mit einer Konzentration oberhalb einer gewissen Grenzkonzentration von ca. 0,5 Gew.-% begünstigt den Spreitungsvorgang durch eine deutliche Absenkung von $\gamma_{\text{ö/L}}^0$, so dass die Spreitbedingung $S > 0$ resultieren kann. Auf der Grundlage der ermittelten Grenzflächenspannungen ist für Werte von c (MQ803) < 0,5 Gew.-% (unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen) keine Spreitung zu erwarten. Dementsprechend findet diese, wie z.B. in Abb. 9.6 dokumentiert, initial auch nicht statt, sondern erst nach Verstreichen einer gewissen Latenzzeit. Ursächlich hierfür sind die zeitlichen Abhängigkeiten von $\gamma_{\text{ö/w}}$ (Abb. 9.16) bzw. $\gamma_{\text{ö/L}}$ (Abb. 9.18), die mit fortschreitender Zeit eine Spreitung durch Erhöhung von S ermöglichen können.

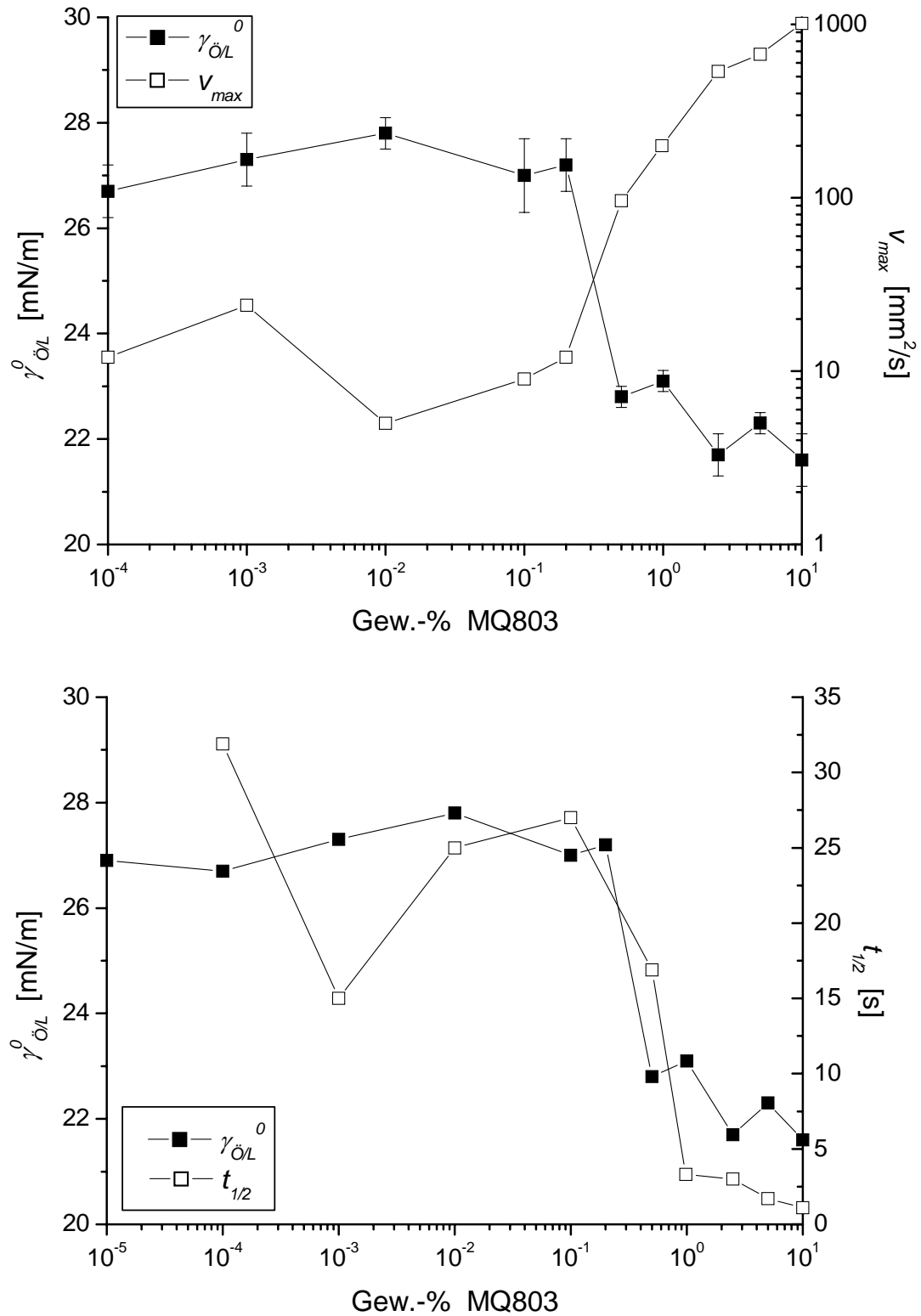


Abb. 9.19: Gegenüberstellung der initialen Oberflächenspannungen $\gamma_{\text{ÖL}}^0$ von (APF130 + variierende Anteile **MQ803**) und der maximalen Spreitungsgeschwindigkeit v_{max} im Kugelschaumsystem (oben) sowie der Schaumhalbwertszeiten $t_{1/2}$ im Polyederschaumsystem (unten); 1 mM TX-100 bei Aufbringen von 10 μl der entsprechenden Compounds

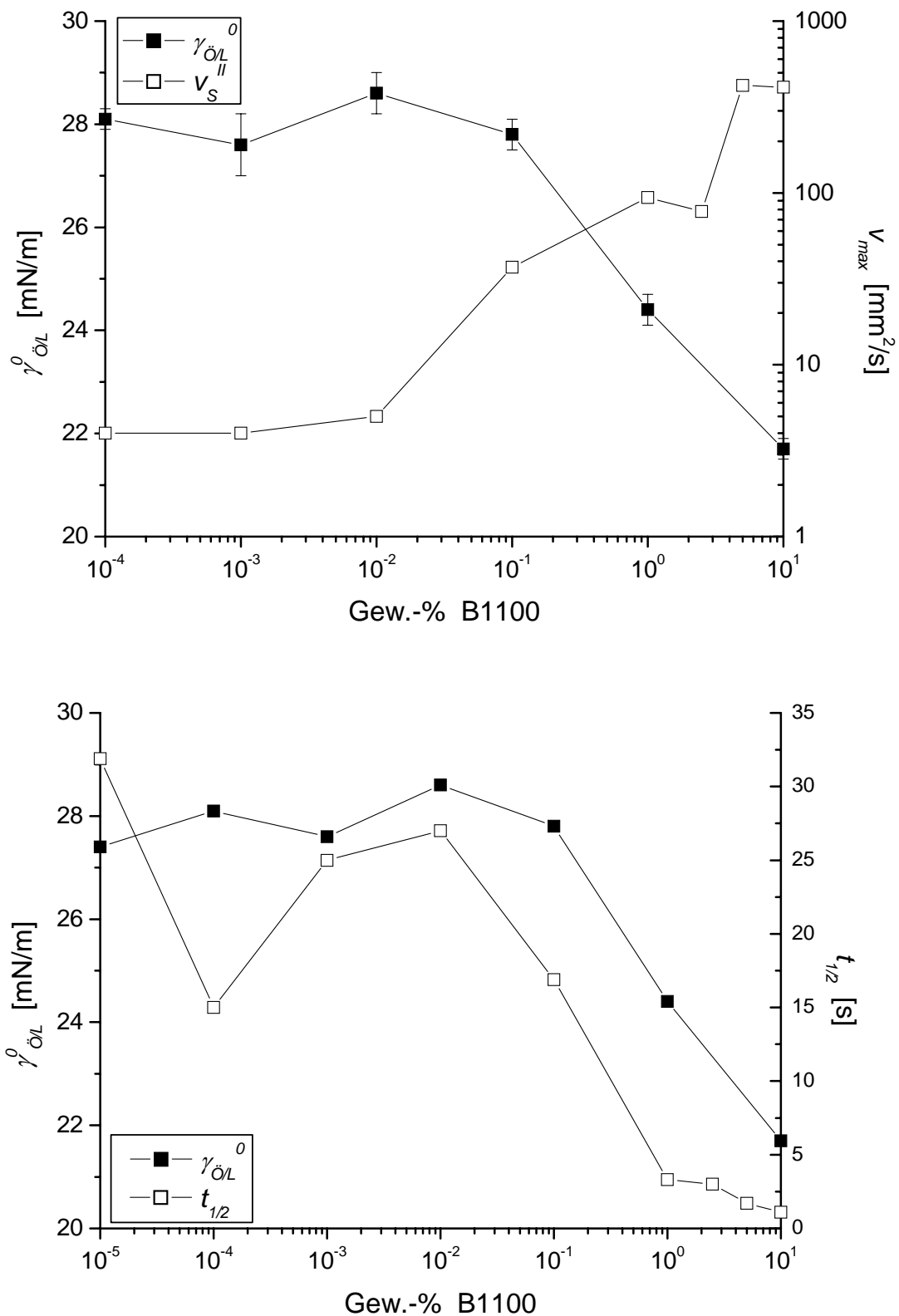


Abb. 9.20: Gegenüberstellung der initialen Oberflächenspannungen $\gamma_{\text{ÖL}}^0$ von (APF130 + variierende Anteile **B1100**) und der maximalen Spreitungsgeschwindigkeit v_{max} im Kugelschaumsystem (oben) sowie der Schaumhalbwertszeiten $t_{1/2}$ im Polyederschaumsystem (unten); 1 mM TX-100 bei Aufbringen von 10 μl der entsprechenden Compounds

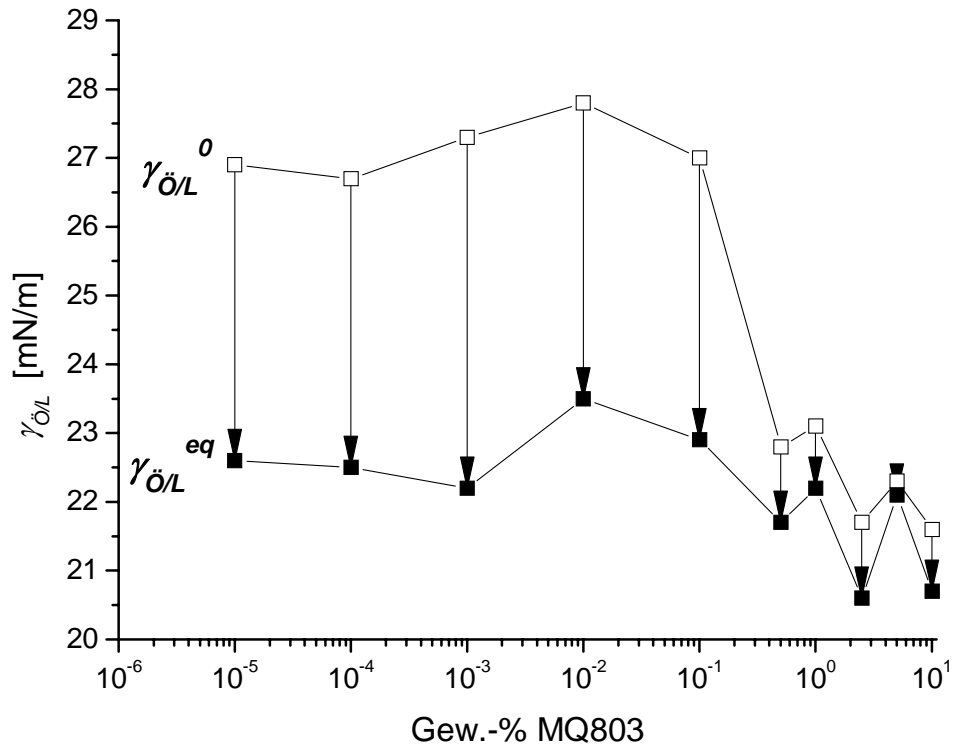


Abb. 9.21: Gegenüberstellung von initialer (\square) und äquilibrierter (\blacksquare) Oberflächenspannung $\gamma_{\text{ö/L}}$ von (APF130 + variierende Anteile **MQ803**)

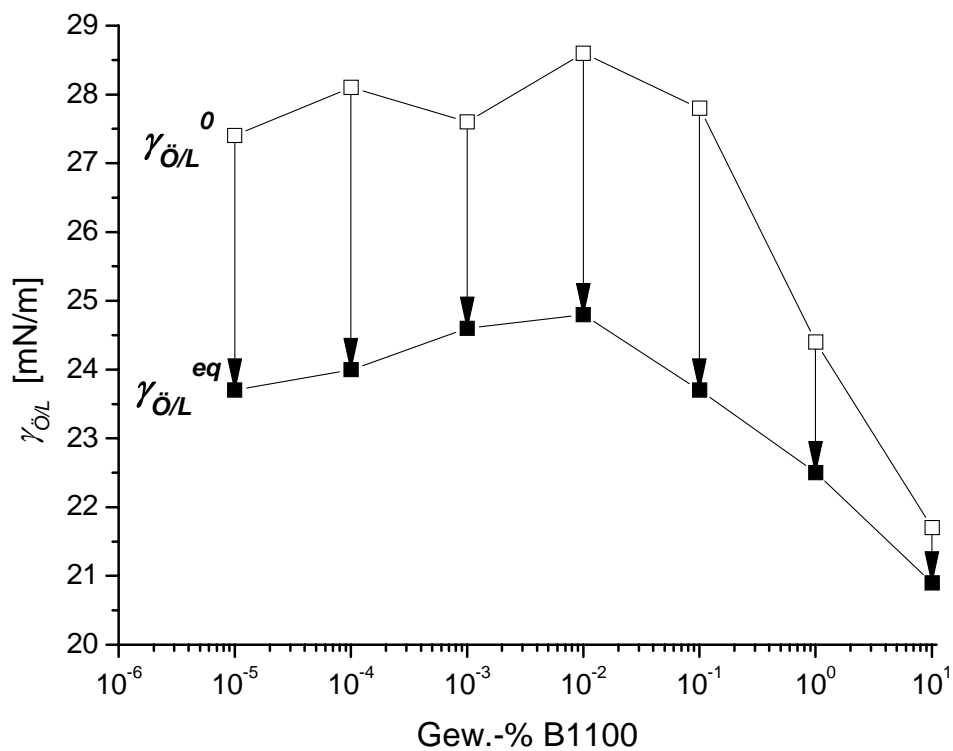


Abb. 9.22: Gegenüberstellung von initialer (\square) und äquilibrierter (\blacksquare) Oberflächenspannung $\gamma_{\text{ö/L}}$ von (APF130 + variierende Anteile **B1100**)

9.6 Zum Kieselsäure/Silikonharz-Synergismus auf das Schaumverhalten

Ausgehend von den in Kap. 9.4 und 9.5 angestellten Untersuchungen sollte geprüft werden, inwiefern ein kombinierter Zusatz von Kieselsäurepartikeln und Silikonharz zu den Silikonölen neue, möglicherweise synergistische Wirkungen auf das Spreitungs-/ Schaumdestabilisierungsverhalten in den vorliegenden Modellschaumsystemen nach sich zieht.

Die durchgeführten Experimente beschränkten sich auf die Kombination aus HDK H15 mit MQ803. Dabei ist zu beachten, dass die entsprechenden Compounds aus jeweils 5 Gew.-% HDK H15 und MQ803 gemäß Kap. 3.1 hergestellt wurden.

Zur besseren Vergleichbarkeit und Bemessung eines möglichen Wirkungssynergismus wurde im Rahmen dieses Abschnitts eine ergänzende Untersuchung mit 5 Gew.-% MQ803-Zusatz (Katalysator, Erhitzen) angestellt.

9.6.1 Tensidsystem 1 mM TX-100

Als essentiell hervorzuheben ist das Resultat, dass der kombinierte Zusatz von hydrophoben Partikeln und Silikonharzen in beiden Öltypen eine enorme Beschleunigung der Schaumzerstörung bewirkt (Abb. 9.23).

Wie Abb. 9.23 oben zu entnehmen ist, vollzieht sich für das PDMS-Öl im Falle der kombinierten Verwendung von Kieselsäure und Silikonharz bei quasi gleichbleibender initialer Spreitungsgeschwindigkeit v_{max} (Tab. 9.9) eine deutliche Beschleunigung der nachfolgend stattfindenden Freilegung der freien Lösungsfläche gegenüber den Compounds mit jeweils nur einer Füllstoffkomponente. Die Videoanalyse dokumentiert für den Zeitraum nach der Anfangsspreitung ein zweifelsfrei sichtbares Schaumzerstörungsgeschehen, das ursächlich für die zügige $A(t)$ -Struktur ist.

Noch stärker ist der Effekt der Füllstoffkombination im PPMS-Öl ausgeprägt (Abb. 9.23 unten). Hier erfährt der Spreitungsvorgang, der mit einer extrem stark ausgeprägten schaumzerstörenden Aktivität einhergeht, keinerlei Verlangsamung im zeitlichen Verlauf, sondern läuft ungehindert bis zur vollständigen Beseitigung des anfangs generierten Kugelschaums weiter.

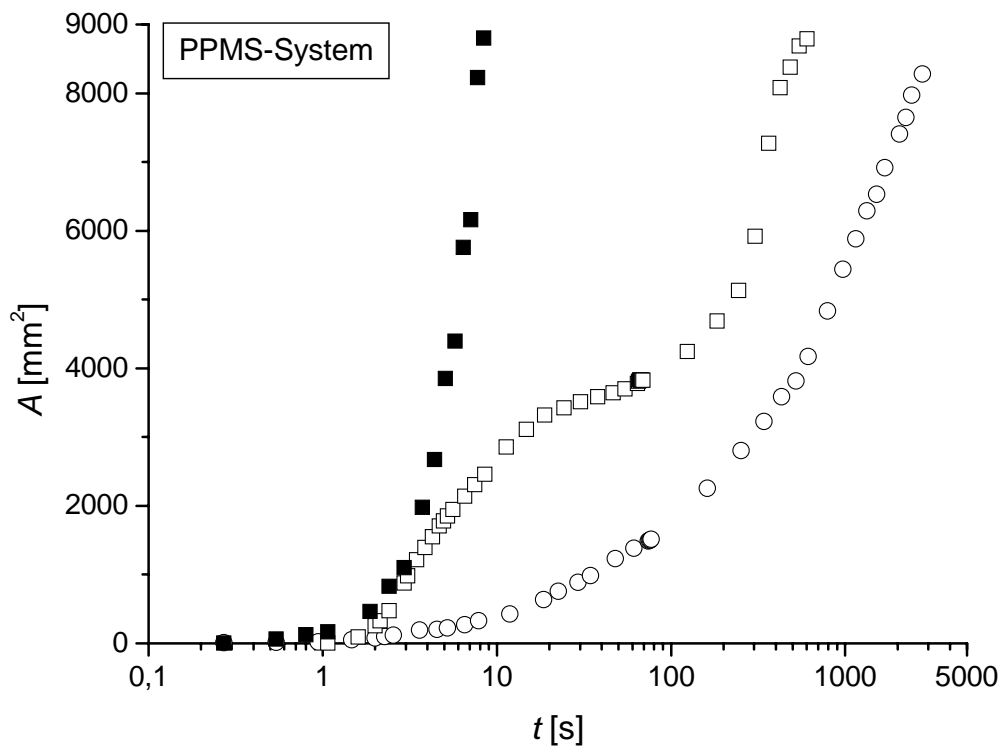
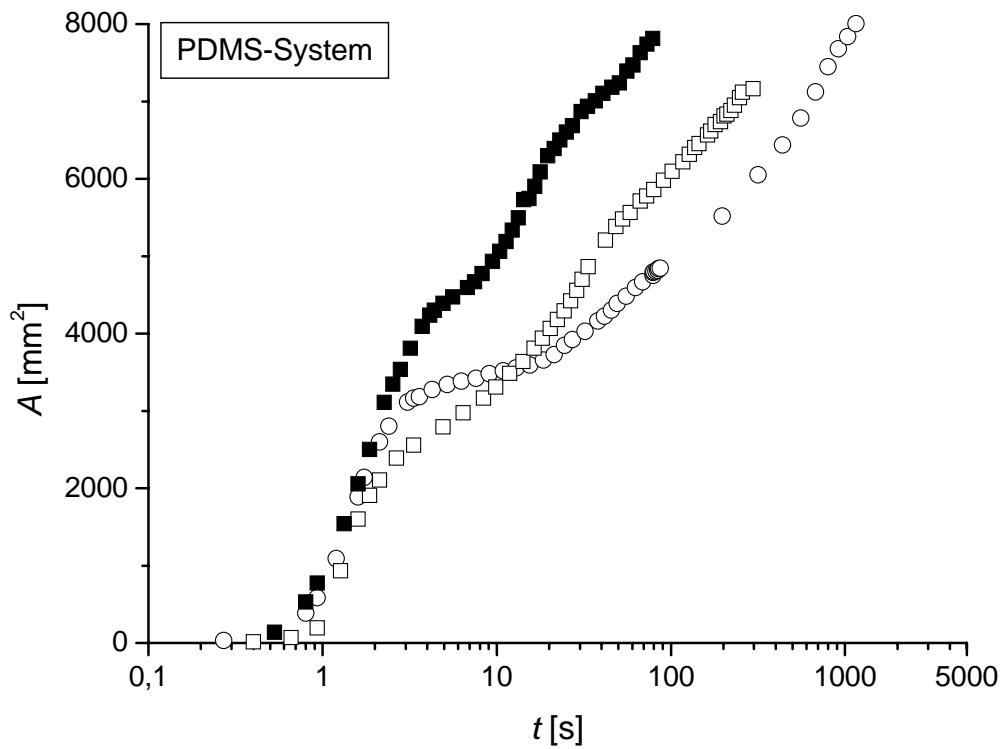


Abb. 9.23: $A(t)$ -Kurve eines Kugelschaums auf einer Lösung von 1 mM TX-100 bei Aufbringen von $10 \mu\text{l}$ des jeweiligen Compounds: **oben AK350; unten APF130**; + 5 Gew.-% MQ803, ΔT (\square), + 5 Gew.-% HDK H15, ΔT (\circ) bzw. + 5 Gew.-% MQ803 + 5 Gew.-% HDK H15, ΔT (\blacksquare)

Bestimmt man die Zeitpunkte t_{7000} , zu denen infolge des Compound-Zusatzes eine freie Fläche von $A = 7000 \text{ mm}^2$ erzeugt wurde, erhält man die in Tab. 9.10 aufgelisteten Werte. Aus Tab. 9.10 geht deutlich hervor, dass die Kombination HDK H15 + MQ803 in beiden Ölen einen extrem ausgeprägten Effekt auf das durch $t_{3/4}$ charakterisierte Spreitungs- und Schaumzerstörungs-geschehen hat.

	reines Öl	$v_{max} [\text{mm}^2/\text{s}]$		
		5 Gew.-% HDK H15	5 Gew.-% MQ803	5 Gew.-% HDK H15 + 5 Gew.-% MQ803
AK350	791	1587	1871	1771
APF130	14	64	673	1542

Tab. 9.9: Gegenüberstellung der Werte für v_{max} in ausgewählten Compounds

	reines Öl	$t_{3/4} [\text{s}]$		
		5 Gew.-% HDK H15	5 Gew.-% MQ803	5 Gew.-% HDK H15 + 5 Gew.-% MQ803
AK350	1386	634	240	37
APF130	2209	1733	354	7

Tab. 9.10: Gegenüberstellung der Werte für $t_{3/4}$ in ausgewählten Compounds

Um eine quantitative Bewertung durchzuführen, wurde geprüft, inwiefern die experimentell ermittelte Zeit $t_{3/4}$ für die Kombination aus HDK H15 und MQ803 einer rein additiven Wirkung der Einzelkomponenten gemäß folgender Gleichung entspricht oder nicht. Dabei wurde ein zu den Überlegungen in Kap. 5.1.2 c) bzw. 6.2.2 analoges Kriterium formuliert:

$$FS = \frac{t_{3/4}^{HDK} \cdot t_{3/4}^{MQ803}}{t_{3/4}^{HDK+MQ803} \cdot t_{3/4}^{reines\text{Öl}}} \quad (9.10)$$

Ist $FS > 1$, wirken Kieselsäure und Silikonharz zusammen stärker als unter der Annahme einer rein additiven Wirkung der beiden Einzelkomponenten zu erwarten wäre.

Die Resultate der Überlegung gemäß Gl. (9.10) sind in Tab. 9.11 zusammengefasst. Die Zusätze HDK H15 und MQ803 bewirken demnach in beiden Ölen eine synergistische Wirkung im Hinblick auf die Destabilisierung des Schaums, wobei dieser Effekt im PPMS-Öl stärker ausgeprägt ist.

	<i>FS</i>
AK350	2,97
APF130	39,67

Tab. 9.11: Bewertung eines Wirkungssynergismus gemäß Gl. (9.10)

9.6.2 Tensidsystem 30 mM SDS

Das im Kap. 9.6.1 für 1 mM TX-100 untersuchte Konzept eines Synergismus von HDK H15 mit MQ803 in Richtung einer verstärkten Schaumdestabilisierung soll in diesem Abschnitt auf seine Übertragbarkeit auf das 30 mM SDS-System hin geprüft werden. Grundlage einer solchen Bewertung bildete das Kugelschaumsystem.

Die relevanten Kenngrößen sind für beide Ölsorten in Tab. 9.12 tabelliert. Auffällig ist hierbei, dass im vorliegenden SDS-System die Compounds mit lediglich implementiertem HDK H15 gegenüber den reinen Ölen eine Erhöhung von t_{7000} bei gleichzeitig jedoch erniedrigten Werten für v_{max} zeigen.

	PDMS-System (AK350)			PPMS-System (APF130)		
	v_{max} [mm ² /s]	$t_{3/4}$ [s]	Schaum- zerstörung	v_{max} [mm ² /s]	$t_{3/4}$ [s]	Schaum- zerstörung
ohne Compound	---	2239	0	---	2239	0
reines Öl	231	909	0	35	850	0
5 Gew.-% HDK H15 (ΔT)	928	1206	0	69	1966	0
5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	201	741	0	150	105	0
5 Gew.-% HDK H15 + 5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	598	248	+	439	27	++

Tab. 9.12: Zusammenfassung ausgewählter Kenngrößen zu den Untersuchungen in Kugelschaumsystemen von 30 mM SDS

Der Tabellierung der Resultate in Tab. 9.12 kann ein HDK H15/ MQ803-Synergismus in zweierlei Form klar entnommen werden. Zum einen liegen die $t_{3/4}$ -Werte für die beiden HDK/ MQ-Compounds dramatisch unter denjenigen der Compounds aus den einzelnen Füllstoffen. Die Überlegung gemäß Gl. (9.10) bestätigt dies (Tab. 9.13).

Zum anderen wird den Compounds überhaupt erst durch die gemeinsame Gegenwart von HDK und Silikonharz eine schaumzerstörende Wirkung verliehen. Weder die reinen Öle noch die aus den Einzelfüllstoffen bestehenden Compounds lassen eine solche erkennen.

	t_{7000}^{calc}	t_{7000}^{real}	Synergismus
AK350	983	248	+
APF130	242	27	+

Tab. 9.13: Bewertung eines Wirkungssynergismus im 30 mM SDS-System gemäß Gl. (8.2); alle Werte in [s]

9.7 Durchstichexperimente an Einzelfilmen

Die beobachtete Spreitung von Silikonölen ohne Schaumzerstörung (Kap. 9.3) sowie der Einfluss von Partikeln auf die Schaumzerstörung können mit den im Folgenden beschriebenen, einfachen Experimenten verdeutlicht werden.

Hierzu wurden Durchstichexperimente an einzelnen isolierten Tensidfilmen als Modellsystem verwendet. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte also gezielt das Verhalten von einzelnen Schaumfilmen beim Versuch, diese mit unterschiedlich behandelten Nadeln zu durchstechen, dokumentiert werden.

Zu diesem Zweck wurde durch Eintauchen eines Rollrandglases mit seiner Öffnung in ein Vorratsgefäß der jeweiligen Tensidlösung ein kreisrunder Tensidfilm generiert. Eine Glasnadel sollte als Modell für die den Film durchdringende Spezies fungieren. Verschiedene Arten der Behandlung dieser Glasnadel simulierten dabei unterschiedliche Entschäumercharakteristika und werden im Folgenden nacheinander diskutiert.

Diesen Versuchen wurden als Tensidlösungen zugrundegelegt:

- 30 mM SDS
- 1 mM TX-100
- 18 mM C₁₄TAB

Die Tensidfilme wurden direkt nach ihrer Erzeugung vertikal ausgerichtet und hatten unbeeinflusst eine Lebensdauer von ca. 10 – 15 s.

a) unbehandelte Glasnadeln

Als hydrophiles Modellsystem der durchdringenden Spezies wurde eine gänzlich unbehandelte Glasnadel gewählt.

Eine Durchdringung der drei verschiedenen untersuchten Tensidfilme ist hier immer möglich. Auch ein Zurückziehen der Glasnadel aus den Schaumfilmen heraus gelingt zerstörungsfrei, so dass im Rahmen der Lebensdauer der Filme ein wiederholtes Durchdringen und Zurückziehen der Nadel möglich ist.

Dieses Experiment zeigt exemplarisch, dass hydrophile Kieselsäurepartikel keinerlei Schaumdestabilisierung bewirken.

b) mit PDMS-Öl benetzte und polierte Glasnadeln

Taucht man die Glasoberflächen zunächst in Silikonöl ein, entfernt dann aber überschüssiges Öl auf der Nadeloberfläche durch intensives Polieren derselbigen, so zeigt sich ein völlig anderes experimentelles Ergebnis: alle Tensidfilme unterliegen instantan nach dem Kontakt von Film und Nadel einer Ruptur des Films.

Die Nadel ersetzt hier modellhaft die Wirkung hydrophober SiO_2 -Partikel bei der Schaumzerstörung.

c) mit PDMS-Öl stark bedeckte Glasnadeln

Zunächst völlig unerwartet ist das Verhalten beim Durchdringen eines Films mittels einer stark mit Silikonöl bedeckten Glasnadel. Hierzu wurden die Nadeln kurz vor dem Durchstichexperiment in das Öl eingetaucht. Mit allen Tensidsystemen war es möglich, den Film zerstörungsfrei zu durchdringen. Allerdings zerrissen die Filme in der Folge in allen Fällen deutlich schneller als ölfreie Filme dies tun.

Dieses Verhalten spiegelt modellhaft das Spreitvermögen von Silikonölen ohne unmittelbar dadurch bewirkte Schaumzerstörung wieder.

d) mit Silikonharz beschichtete Glasnadeln

Die im Folgenden beschriebenen Experimente sind zwar modellhaft weniger geeignet zur Erklärung der Wechselwirkung zwischen Schaum und Silikonharz. Sie zeigen aber den möglichen Nutzen von Durchstichexperimenten für die Untersuchung spezifisch behandelter Oberflächen.

Wird die Glasnadel mit Silikonharz MQ803 beschichtet, indem die Nadel mehrmals kurz in eine Lösung von MQ803 in Diethylether getaucht wird, ergibt sich ein differenzierter Befund:

– 1 mM Triton X-100

Die zerstörungsfreie Durchdringung des Films mit dem MQ803-beschichteten Glasstab ist hier immer möglich. Dabei zeigt der Film aber eine gewisse Anfälligkeit für eine Ruptur beim Übergang von hydrophoben nach hydrophilen Regionen auf dem Glasstab sowie auch von hydrophil nach hydrophob, wobei letzterer Effekt stärker destabilisierend zu wirken scheint.

Auch in Wiederholungsexperimenten, d.h. der aufeinanderfolgenden Durchdringung des beschichteten Glasstabs ohne dass dieser dazwischen neu beschichtet wurde, ist eine bis zu 20-malige Wiederverwendung des selben Glasstabs ohne Riss des Films möglich.

– 30 mM SDS

Im Gegensatz zu TX-100 ist hier eine zerstörungsfreie Durchdringung des Tensidfilms in keinem einzigen Falle gegeben. Auch im Wiederholungsexperiment zeigte sich bei 20-maliger Wiederholung mit dem selben Glasstab stets eine Filmruptur. Allerdings lassen sich hier Indizien für eine Abhängigkeit von der Filmdicke erkennen. Ist der Tensidfilm horizontal ausgerichtet, so dass also eine Drainage der interlamellaren Flüssigkeit weitgehend unterbleibt, konnte mehrfach gezeigt werden, dass im Wiederholungsexperiment der jeweils erste Durchstich zerstörungsfrei möglich war, alle folgenden Versuche jedoch zum Riss führten.

– 18 mM C₁₄TAB

Für das kationische Tensid C₁₄TAB resultiert ein uneinheitliches Verhalten hinsichtlich der Durchdringungsversuche. Hier lässt sich keine klare Aussage über eine zerstörungsfreie Durchdringbarkeit des Films oder dessen Riss treffen, da in den Einzelexperimenten beide Beobachtungen zu Tage traten, häufiger (15:6) jedoch die Durchdringung ohne Ruptur. Uneinheitliches Verhalten ist auch beim Übergang hydrophil nach hydrophob zu erkennen: während der erste Durchstich bis in den hydrophoben Bereich und auch wieder zurück gelingt, reißt der Film bei den Folgeversuchen vielfach schon knapp vor Erreichen der hydrophoben Zone.

Im Wiederholungsexperiment hingegen wurde ein bis zu 20-maliges zerstörungsfreies Durchdringen des Films gefunden.

Die unterschiedliche Wirkung der mit Silikonöl polierten Oberfläche und der stark mit Silikonöl bedeckten Nadeln wird durch folgende Skizze verständlich (Abb. 9.24).

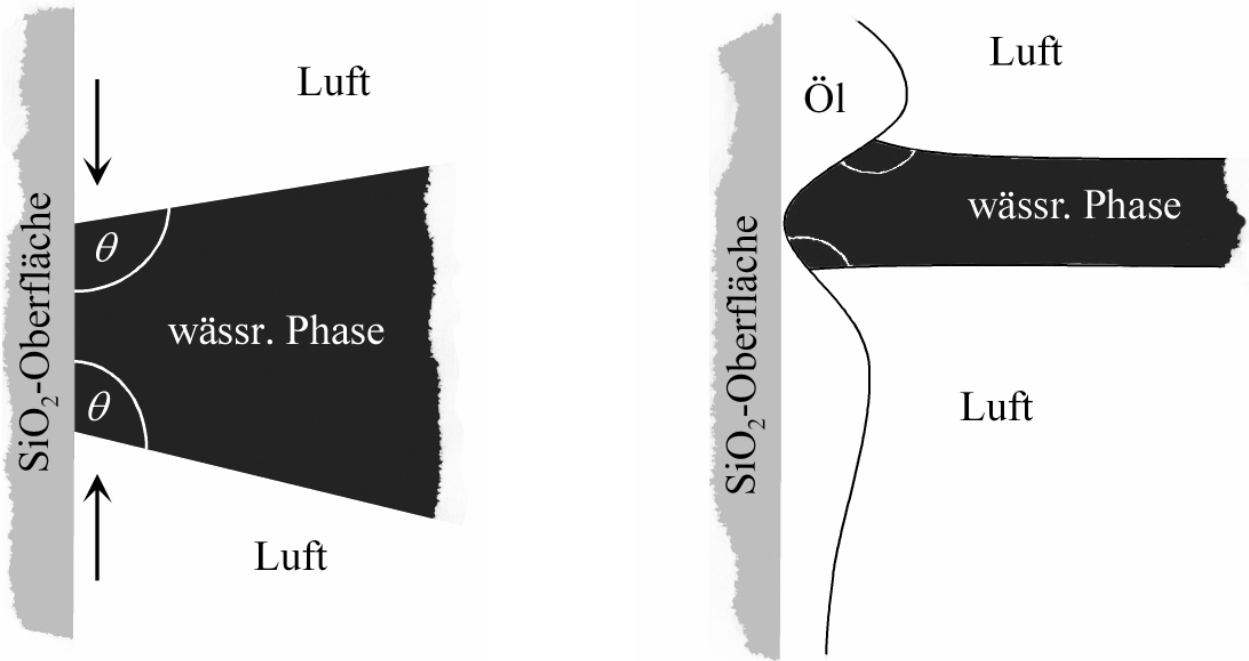


Abb. 9.24: Schematische Darstellung der Situation nach Durchdringung eines Schaumfilms mit verschieden behandelten Glasnadeln; links: mit PDMS-Öl benetzte und polierte Nadel; rechts: mit PDMS-Öl stark bedeckte Glasnadel

Die Grenzflächenspannungen der mit Silikonöl polierten Nadel sind genauso groß wie die bei einer freien Oberfläche des Silikonöls. Bei der polierten Nadel kann diese Oberfläche jedoch nicht deformiert werden und die Einstellung der durch die Grenzflächenspannungen determinierten Kontaktwinkel führt sofort zur instabilen Schaumsituation.

Bei der dick mit Silikonöl bedeckten Nadel hingegen erfolgt nach dem Durchdringen des Films eine Verzerrung der beweglichen Silikonöloberfläche, infolge derer der Schaumfilm zunächst trotz gleicher Kontaktwinkel stabil bleibt. Die Krümmung der Oberfläche des Silikonöls verschwindet dann bei der langsamen Gleichgewichtseinstellung. Die Triebkraft hierfür ist der Kapillardruck der gekrümmten Oberfläche. Dabei verliert der Schaumfilm seine durch die Krümmung der Öloberfläche intermediär bedingte Stabilität.

9.8 Zusammenfassung

Um die Wirkung der entschäumenden Materialien zu verdeutlichen, wurden Untersuchungen an Schaumfeldern auf Flüssigkeitsoberflächen durchgeführt. Hierzu wurden Polyederschäume, d.h. Schäume mit großen Schaumzellen, und Kugelschaumsysteme mit sehr kleinen Schaumblasen verwendet.

Die Flüssigkeitsoberflächen bleiben so lange vollständig mit den Schaumfeldern bedeckt bis durch Platzen einzelner Blasen eine spannungsfreie Monoschicht gebildet wird. Danach erzeugt jede zerstörte Schaumzelle eine freie Lösungsoberfläche, die genau ihrer Größe entspricht. Dies ergibt eine Kinetik erster Ordnung für die vom Schaum befreite Oberfläche. Die Geschwindigkeitskonstante ist dabei proportional zur Oberfläche der Schaumzellen. Polyederschäume werden deshalb wesentlich schneller zerstört als Kugelschäume.

Um die Wirkung von Silikonölen zu untersuchen, wurden unmittelbar nach Erzeugung der Schaumschicht 10 µl des jeweiligen Öls in die Mitte der Probenoberfläche aufgetragen. Auf wässrigen Tensidlösungen nicht spreitendes Silikonöl bleibt dabei wirkungslos. Spreitende Öle verdrängen während der Spreitung den Schaumteppich ohne dabei Schaumblasen zu zerstören.

Ein Partikelzusatz zu den Silikonölen bewirkt eindeutig eine Schaumzerstörung bereits in der Spreitungsphase. Es ist unerwartet, dass sogar nicht spreitendes Öl in der Lage ist, die Flächenfreilegung zu beschleunigen, wenn es hydrophobe Partikel dispergiert enthält. Allerdings besitzt es diese Fähigkeit nur über einen kurzen Zeitraum. Als Erklärung dient die Annahme, dass die Schaumzerstörung nur am Rand des Öltröpfchens erfolgen kann.

Durch Zugabe von geeigneten Silikonharzen kann die Spreitungsgeschwindigkeit sehr stark erhöht werden. Ganz besonders wichtig ist die Tatsache, dass nicht spreitendes Öl bei Gegenwart von Silikonharzen in die Lage versetzt wird, auf der Lösungsoberfläche zu spreiten und den Schaum zu verdrängen. Diese Eigenschaft ist darauf zurückzuführen, dass die Oberflächenspannung von nicht spreitendem Öl durch Zusatz von Silikonharz bis zur Spreitungsfähigkeit herabgesetzt werden kann.

Bei Ölen, die sowohl SiO₂-Partikel als auch Silikonharz enthalten, wird besonders im Falle des PPMS-Öls eine enorm erhöhte Schaumzerstörung beobachtet.

Zu Zwecken der Vergleichbarkeit sind die wichtigsten Ergebnisse aus den vorangegangenen Abschnitten im Anhang (Kap. 14.6) nochmals einander gegenübergestellt.

10 Verhalten von Kieselsäure-Partikeln im Silikonöl sowie an der Phasengrenze Öl/ wässrige Lösung

Der mikroskopische Aufbau der Kieselsäure-Partikel ist wohlbekannt.^[153, 154, 170, 171] Bei deren flammenhydrolytischer Herstellung entstehen zunächst wenige Nanometer große, nahezu kugelförmige, kompakte Partikel mit der Dichte des Feststoffes. Diese verschmelzen noch in der Flamme zu räumlich ausgedehnten Aggregaten und bilden schließlich beim Abkühlen flockige Agglomerate. Die Schüttdichte beträgt ca. 0,05 g/ml. Bei der Einarbeitung in das Öl bleibt die Agglomeration teilweise erhalten.

Eine Dispersion von 5 Gew.-% HDK in Silikonöl erhöht die Viskosität bereits um ca. den Faktor ,3‘. (Tab. 10.1) Dieses Ergebnis beweist die bekannte anisometrische Struktur der Aggregate.

AK 350 + ...	η [mPa·s]
5 Gew.-% HDK H15 (ΔT)	1043
5 Gew.-% HDK V15 (ΔT)	1550
5 Gew.-% MQ803	403
5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	448
5 Gew.-% HDK H15 + 5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	1104
5 Gew.-% HDK V15 + 5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	935

Tab. 10.1: Dynamische Viskositäten η von Silikonöl-Compounds auf der Grundlage des PDMS-Öls AK350

APF130 + ...	η [mPa·s]
10 Gew.-% MQ803	233 ^{*)}
10 Gew.-% MQ803 (ΔT)	228

^{*)} nicht-newtonsches Fließverhalten; Wert entspricht konstanter Viskosität bei höheren Scherraten bzw. Schubspannungen

Tab. 10.2: Dynamische Viskositäten η von Silikonöl-Compounds auf der Grundlage des PPMS-Öls APF130

Hinsichtlich der gewonnenen Viskositätsdaten sind zweierlei Feststellungen interessant. Zum einen fällt auf, dass die Herstellung eines AK350/ MQ803-Compounds unter Einbeziehung des Erhitzungsprozesses (ΔT) eine signifikant höhere Viskosität aufweist, als ohne Hitzebehandlung des

Compounds. Zum anderen zeigt sich ein auffälliges Viskositätsverhalten im Falle der kombinierten Kieselsäure/ Silikonharz-Compounds. Während die gemeinsame Implementierung von HDK V15 und MQ803 eine im Vergleich zum reinen Kieselsäure-Compound verringerte Viskosität nach sich zieht, stellt sich die Situation für HDK H15 mit MQ803 so dar, dass die Kombination zu einer erhöhten Viskosität im Vergleich zum reinen Kieselsäurezusatz führt.

Mit Blick auf die PPMS/ MQ803-Compounds ist erwähnenswert, dass im Zuge des Erhitzungsprozesses die Viskositätscharakteristik von nicht-newtonschem Verhalten in newtonsches Verhalten überführt wird (Abb. 10.1). Dies zeigt, dass das Silikonharz MQ803 erst nach dem Erhitzen vollständig als Polymeres gelöst ist.

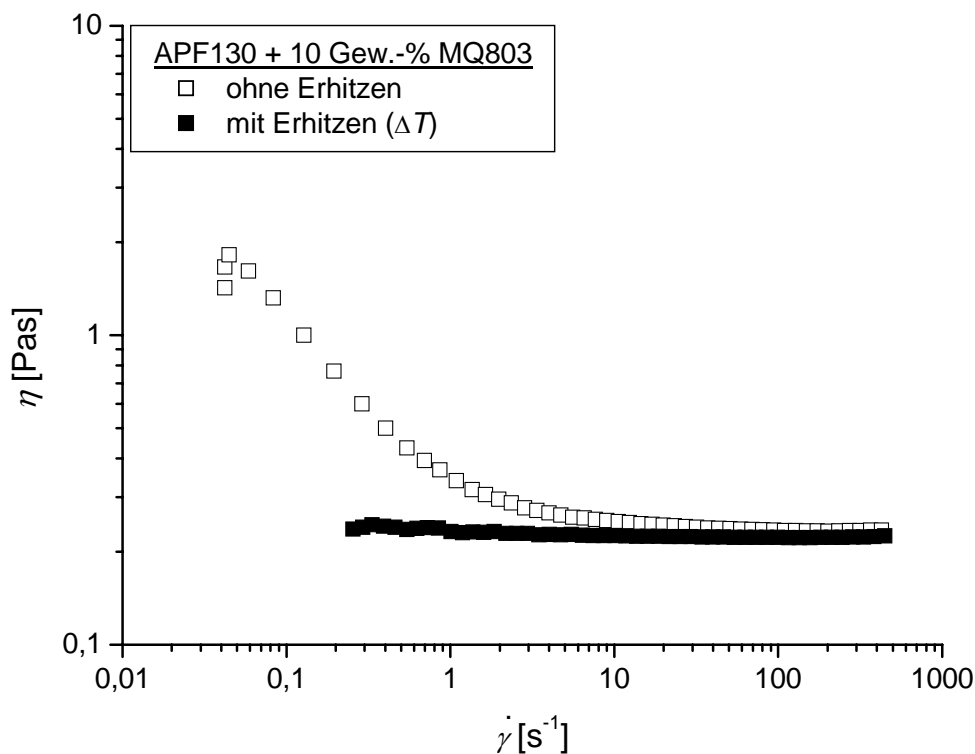


Abb. 10.1: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate als Gegenüberstellung in den Compounds APF130 + 10 Gew.-% MQ803 nicht erhitzt bzw. erhitzt

Die dispergierten Partikel sind abzentrifugierbar. Bei normaler Schwerkraft bleiben sie jedoch monatelang stabil. Dies gilt verstärkt für die hydrophoben Partikelformen.

Eine Abschätzung der Größenverteilungen gelingt durch Analyse der mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung erhaltenen Diffusionskoeffizienten. Es werden hydrodynamische Radien im Bereich von 40 nm bis 5 μ m erhalten (Anhang Kap. 14.5).

10.1 Untersuchungen zum Halo-Phänomen

Der Kontakt von Silikonöl-Compounds mit einer tensidfreien wässrigen Phase verändert die Eigenschaften der Dispersionen auch über Monate hinweg nicht. Bei Gegenwart von Tensiden in der wässrigen Phase wird aber ein zunächst völlig unerwartetes und unverständliches Verhalten beobachtet: bringt man bestimmte Tensidlösungen mit speziellen Silikonöl-Compounds in ruhenden Kontakt miteinander, d.h. es findet keine Durchmischung der beiden Phasen infolge eines Rühr- oder Schüttelprozesses oder ähnlicher Vorgänge statt, kann an der Grenzfläche zwischen den beiden aneinandergrenzenden Phasen nach Ablauf mehrerer Stunden die Ausbildung einer mit bloßem Auge sichtbaren diffusen Grenzschicht (im Weiteren auch kurz als *Halo* bezeichnet) beobachtet werden. Eine schematische Darstellung dieses Vorgangs ist in Abb. 10.2 wiedergegeben.

Exemplarisch ist die photographische Aufnahme eines Halos in Abb. 10.3 dokumentiert. Deutlich ist die diffuse, in die Compound-Phase hineinragende Halo-Struktur, die sich bevorzugt bei Gegenlichtbeleuchtung klar abzeichnet, erkennbar.

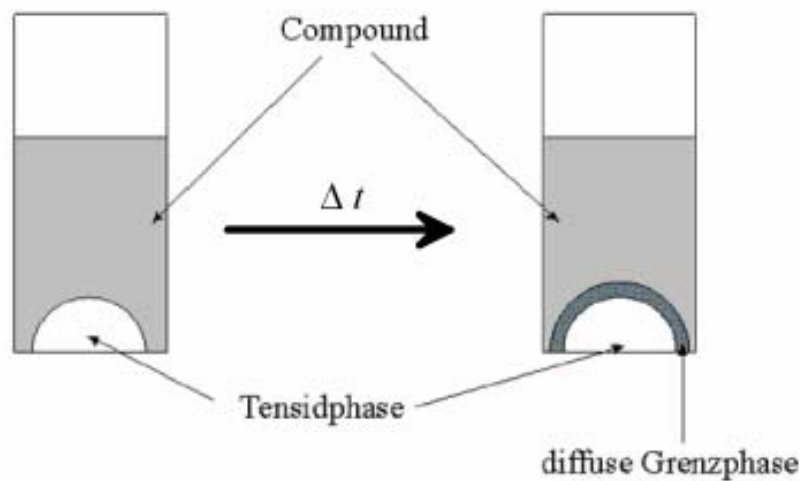


Abb. 10.2: Schematische Darstellung der Ausbildung einer diffusen Grenzphase (Halo)

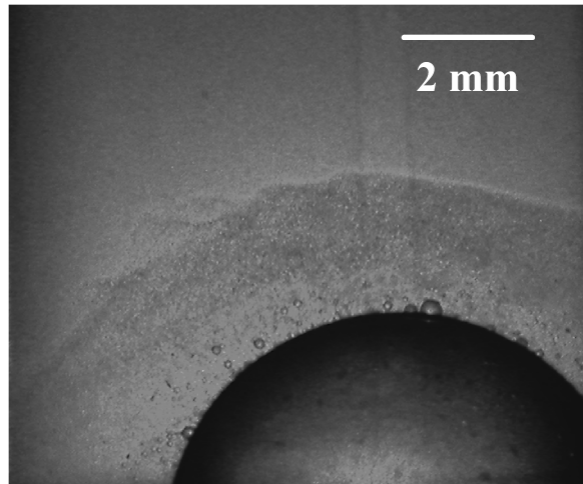


Abb. 10.3: Photographische Beispielaufnahme eines Halos

Die Ausbildung solcher Halos ist durch mehrere, in allen Systemen, die das Phänomen zeigen, auftretende Charakteristika gekennzeichnet. So entwickelt sich der Halo ausgehend von der Grenzfläche Tensidlösung/Compound allmählich in die Compound-Phase hinein. Eine Volumenabnahme der wässrigen Tensidphase ist dabei nicht erkennbar. Wie aus Abb. 10.3 hervorgeht, bilden sich insbesondere nach längeren Standzeiten in der unmittelbaren Nähe der Grenzfläche Tensidlösung/Compound kleine, in die Compound-Phase ragende Tröpfchen aus. Diese Tröpfchen können Durchmesser von bis zu $d \approx 280 \mu\text{m}$ aufweisen.

Notwendige Voraussetzungen für die Ausprägung einer Halo-Struktur sind die Gegenwart von in das Silikonöl implementierten Kieselsäurepartikeln sowie das Vorhandensein von Tensid in der wässrigen Phase. Ein Halo konnte weder mit reinen Silikonölen noch mit reinem Wasser beobachtet werden.

Des Weiteren kann festgestellt werden, dass der Halo-Effekt nicht als reines Sedimentationsphänomen aufzufassen ist. Erzeugt man einen hängenden Tropfen der Tensidlösung an einer in das Silikonöl-Compound tauchenden Kapillare, erkennt man auch im Bereich des unteren Scheitelpunktes des Tropfens eine sich ausbildende Halo-Struktur, so dass der Tropfen komplett von einem diffusen Kranz umgeben ist (Abb. 10.4).

Ein weiterer interessanter Aspekt der Halo-Bildung tritt zutage, wenn man die Kapillare von einem wie vorgenannt erzeugten Tropfen *nach* Ausbildung einer sichtbaren Halo-Struktur entfernt. Der Tropfen sinkt dann nicht mehr, wie aufgrund seiner in Relation zum Compound höheren Dichte zu erwarten wäre, zu Boden, sondern verbleibt infolge einer nun wirksamen Fließgrenze stationär (Abb. 10.5). Dabei konnten Fälle nachgewiesen werden, in denen der Tropfen über einen Zeitraum von mehr als sechs Monaten seine Position nicht erkennbar veränderte.

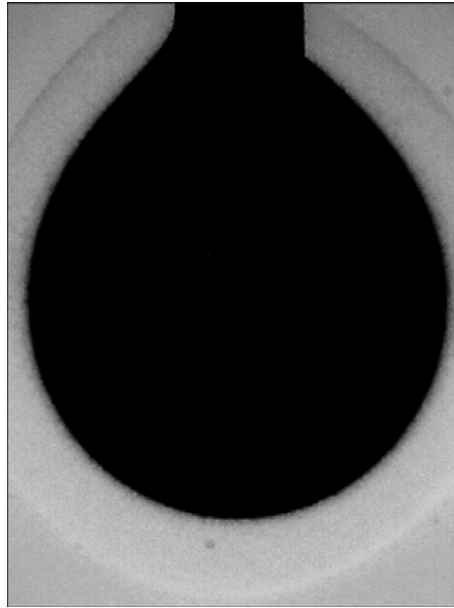


Abb. 10.4: Halo-Struktur an einem hängenden Tropfen (Tropfenphase: Tensidlösung)

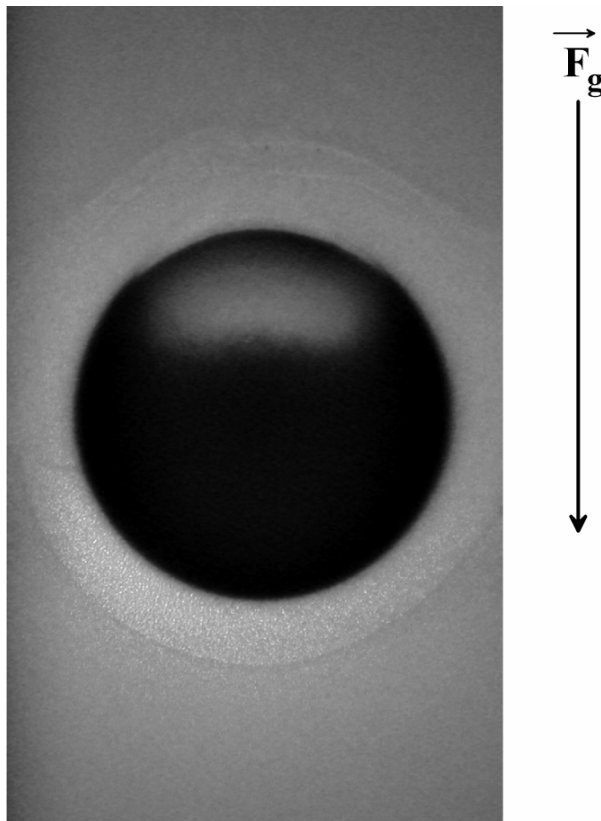


Abb. 10.5: Halo-Struktur an einem im Silikonöl-Compound „schwebenden“ Tropfen; F_g : Schwerkraft

10.1.1 Charakterisierung des Halo-Effekts

Systematische Versuchsreihen zielten darauf ab, verschiedene Kombinationen von Tensidlösungen und Silikonöl-Compounds auf ihre Fähigkeit hin zu untersuchen, einen den oben genannten Beschreibungen entsprechenden Halo auszubilden.

Zu diesem Zweck wurden PMMA-Küvetten mit ca. 3 – 4 ml des jeweiligen Silikonöl-Compounds beschickt und anschließend ein Tropfen der jeweiligen Tensidlösung in das Compound injiziert. Aufgrund seiner höheren Dichte sinkt der wässrige Tropfen auf den Küvettenboden. In regelmäßigen Zeitabständen wurden die Systeme dann auf die Ausbildung eines Halos hin begutachtet.

Im Rahmen des beschriebenen experimentellen Procederes konnten lediglich PDMS-Compounds erfasst werden. Die starke Trübung von Silikonöl-Compounds auf der Basis von PPMS-Öl (z.B. APF130) selbst bei niedrigen Kieselsäurekonzentrationen ermöglicht keine zuverlässige Bewertung einer sich möglicherweise ausbildenden diffusen Grenzphase.

Alle verwendeten Compounds wurden gemäß der in Kap. 3.1 beschriebenen Vorgehensweise hergestellt, außer es ist eine explizit anderslautende Bezeichnung angegeben.

Es wurden erfasst:

- AK350 + 5 Gew.-% MQ803
- AK350 + 5 Gew.-% MQ803 (ohne KOH/ MeOH-Zusatz sowie ohne Erhitzen)
- AK350 + 2,5 Gew.-% HDK H15
- AK350 + 2,5 Gew.-% HDK V15
- AK350 + 2,5 Gew.-% HDK H15 + 2,5 Gew.-% MQ803
- AK350 + 2,5 Gew.-% HDK V15 + 2,5 Gew.-% MQ803

Compounds mit Gewichtsanteilen an Kieselsäure von 5,0 Gew.-% erwiesen sich als zu stark getrübt, als dass eine Beurteilung der Halo-Bildung hätte vorgenommen werden können.

Die in die Compounds eingebrachten wässrigen Lösungen waren:

- Wasser
- 1 mM TX-100
- 0,5 Gew.-% Lutensol TO109
- 30 mM SDS
- 10 mM AOT
- 18 mM C₁₄TAB

Eine tabellarische Übersicht über die untersuchten Kombinationen Compound/ Tensidlösung und diejenigen Systeme, in denen eine Halo-Struktur erkannt werden konnte, ist in Tab. 10.3 dargestellt. Die grau hinterlegten Felder kennzeichnen hierbei diejenigen Systeme, bei denen binnen maximal drei Monaten ein klar erkennbarer Halo beobachtet werden konnte.

Wie Tab. 10.3 entnommen werden kann, ist ein Halo-Effekt ausschließlich mit den beiden nicht-ionischen Tensiden Triton X-100 sowie Lutensol TO109 nachweisbar.

Die Halo-Strukturen gehen aus Abb. 10.6 und Abb. 10.7 hervor. Vielfach kann im Bezug auf die Halo-Struktur festgestellt werden, dass diese stärker ausgebildet ist bei Implementierung der originär hydrophilen Kieselsäure HDK V15 im Vergleich zur hydrophoben Spezies HDK H15 (z.B. Abb. 10.7).

	Wasser	1 mM TX-100	0,5 Gew.-% Lutensol TO109	30 mM SDS	10 mM AOT	18 mM C14TAB
5 Gew.-% MQ803	X	X				
5 Gew.-% MQ803 (ohne Erhitzen)	X	X				
2,5 Gew.-% HDK H15	X	X	X	X	X	X
2,5 Gew.-% HDK V15	X	X	X	X	X	X
2,5 Gew.-% HDK H15 + 2,5 Gew.-% MQ803	X	X	X			X
2,5 Gew.-% HDK V15 + 2,5 Gew.-% MQ803	X	X	X			X

Tab. 10.3: Übersicht über die untersuchten Kombinationen Compound/ Tensidlösung (**X**); grau hinterlegte Felder kennzeichnen diejenigen Kombinationen, die einen Halo-Effekt erkennen ließen

1 mM TX-100

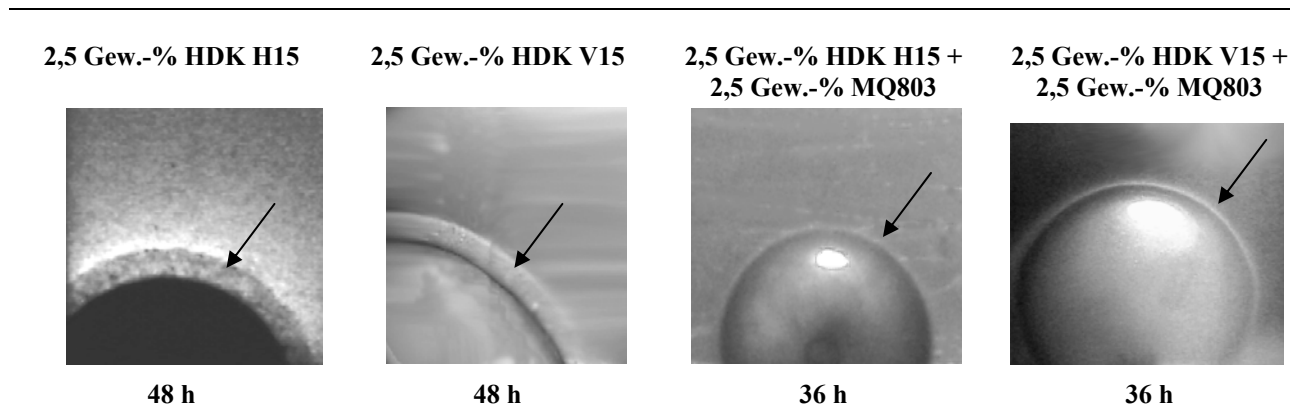


Abb. 10.6: Halo-Effekt in Systemen mit 1 mM TX-100

0,5 Gew.-% Lutensol TO109

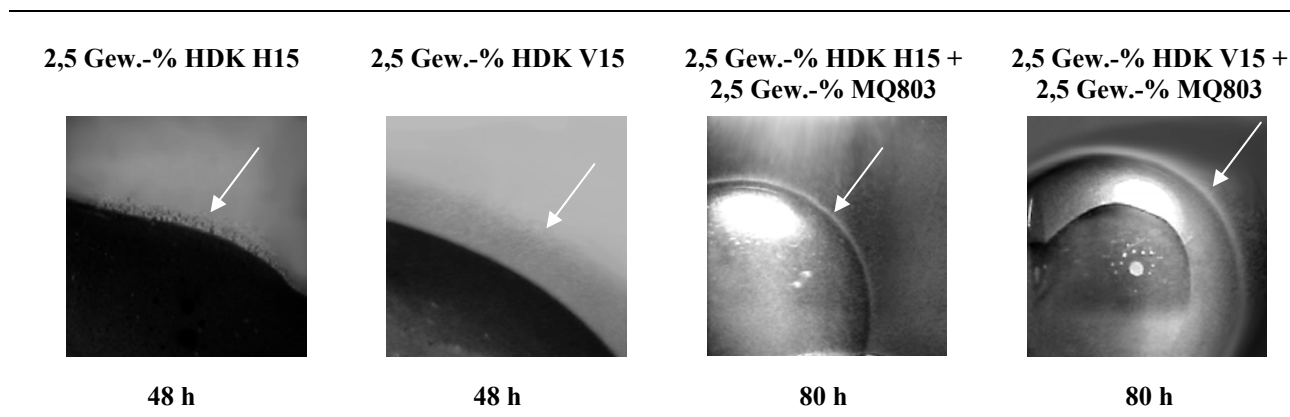


Abb. 10.7: Halo-Effekt in Systemen mit 0,5 Gew.-% Lutensol TO109

Den Darstellungen in Abb. 10.6 und Abb. 10.7 kann ein weiteres Detail zur Ausbildung des Halo-Phänomens entnommen werden. In jedweden Compounds, in denen auch das Silikonharz MQ803 enthalten ist, erfolgt eine weit schwächere Ausprägung des Halos als in den jeweils äquivalenten Compounds ohne den Silikonharz-Zusatz. Die Gegenwart des Silikonharzes scheint mithin die Halo-Bildung zu inhibieren.

Compounds hingegen, die ausschließlich Silikonharz MQ803 ohne Kieselsäure-Zusatz enthalten, zeigen zwar, wie aus Tab. 10.3 hervorgeht, unabhängig von deren Herstellungsweise keine Halo-Struktur im oben beschriebenen Sinne, jedoch ein andersartiges, auffälliges Grenzflächenverhalten. Dabei kann für alle untersuchten wässrigen Lösungen – reines Wasser eingeschlossen – im Zuge längerer Kontaktzeiten zwischen der Öl- und der Wasserphase eine Trübung der Grenzfläche

beobachtet werden, die sich jedoch auch nach sehr langen Lagerungsdauern nicht in die Ölphase hinein fortpflanzt. Dieser Effekt tritt aber ausschließlich mit Silikonöl/ Silikonharz-Compounds auf, die einem Erhitzungsprozess in Gegenwart von KOH/ MeOH unterzogen wurden (Abb. 10.8). Im Falle reinen Wassers ist dieser Trübungseffekt etwas schwächer ausgeprägt als in Systemen mit Tensidzusatz.

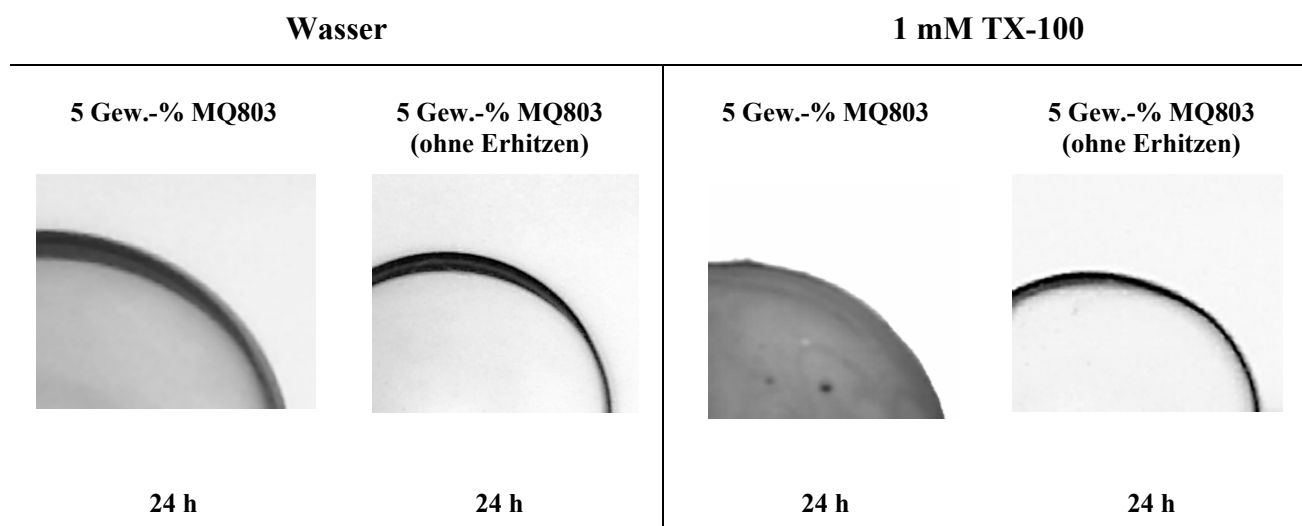


Abb. 10.8: Exemplarische Gegenüberstellung des Grenzflächenverhaltens zwischen Silikonöl-Compounds (AK350 + 5 Gew.-% MQ803 mit bzw. ohne Erhitzen) und wässrigen Lösungen

Einfluss des Ausheizvorganges

Wie aus der Auflistung auf S. 227 hervorgeht, wurden im Rahmen der allgemeinen Charakterisierung des Halo-Phänomens sämtliche Silikonöl-Compounds, die Kieselsäurepartikel enthielten, einem Erhitzungsprozess in Gegenwart von KOH/ MeOH unterzogen. Ausgehend vom wässrigen System 1 mM TX-100, das mit diesen Compounds eine starke Neigung zur Halo-Ausbildung aufweist (z.B. Abb. 10.6), wurden Versuche mit *nicht* ausgeheizten Silikonöl-Compounds der gleichen Zusammensetzung angestellt, um die Halo-Bildung zu bewerten. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass auf der Grundlage dieser Dispersionen ein Halo-Phänomen nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden kann.

Notwendigkeit von Wasser

Eine weitere Untersuchung zielte darauf ab, zu beurteilen, inwiefern für die Ausbildung eines Halos überhaupt die Gegenwart von Wasser vonnöten ist. Dies wurde bewerkstelligt, indem ein Tropfen (Abb. 10.9 links) bzw. ca. 1 ml (Abb. 10.9 rechts) des reinen Tensids Triton X-100 anstelle der normalerweise verwendeten wässrigen Tensidlösung eingesetzt und mit Silikonöl-Compound

überschichtet wurde. Dabei zeigt sich eine von der Grenzfläche ausgehende, aufsteigende, schlierenartige Trübung der Compound-Phase.

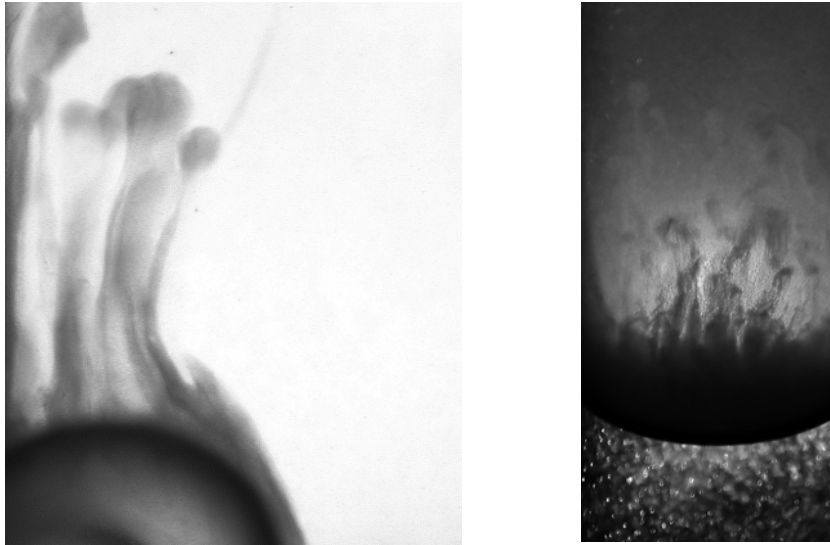


Abb. 10.9: Halo-Bildung im System TX-100 (rein)/ AK350 + 3 Gew.-% HDK V15

Sollte es sich mithin bei diesem Effekt um ein der Halo-Bildung entsprechendes Phänomen handeln, müsste davon ausgegangen werden, dass es zur Ausbildung derselben nicht der Gegenwart von Wasser im Tensid/ Compound-System bedarf.

Interessanterweise fällt die Ausprägung des Halos in Gegenwart von zur Kieselsäure gleichen Mengen an Silikonharz MQ803 weitaus schwächer aus.

10.1.2 Mikroskopische Untersuchungen zum Halo-Effekt

Untersuchungen des Geschehens an der Grenzfläche Tensidlösung/ Silikonöl-Compound mittels Phasenkontrastmikroskopie dienen dem Zweck der Strukturaufklärung des Halo-Effekts.

Hierzu wurden Kontaktpräparate der beiden an der Halo-Bildung beteiligten Phasen hergestellt. Diese wurden durch zwei alternative Methoden realisiert:

- 1) Aufbringen jeweils eines Tropfens der beiden Phasen auf einem Objektträger, Auflegen eines Deckglases und leichtes Anpressen desselben
- 2) Einsaugen der beiden flüssigen Phasen in Microslides mit Hilfe der an deren Enden wirksamen Kapillarkräfte, beidseitiges Versiegeln der Microslides

In Abb. 10.10 ist eine mikroskopische Aufnahme der Halo-Struktur im System 1 mM TX-100/ AK350 + 1,5 Gew.-% HDK V15, die ein Alter von 28 h aufweist, dargestellt.

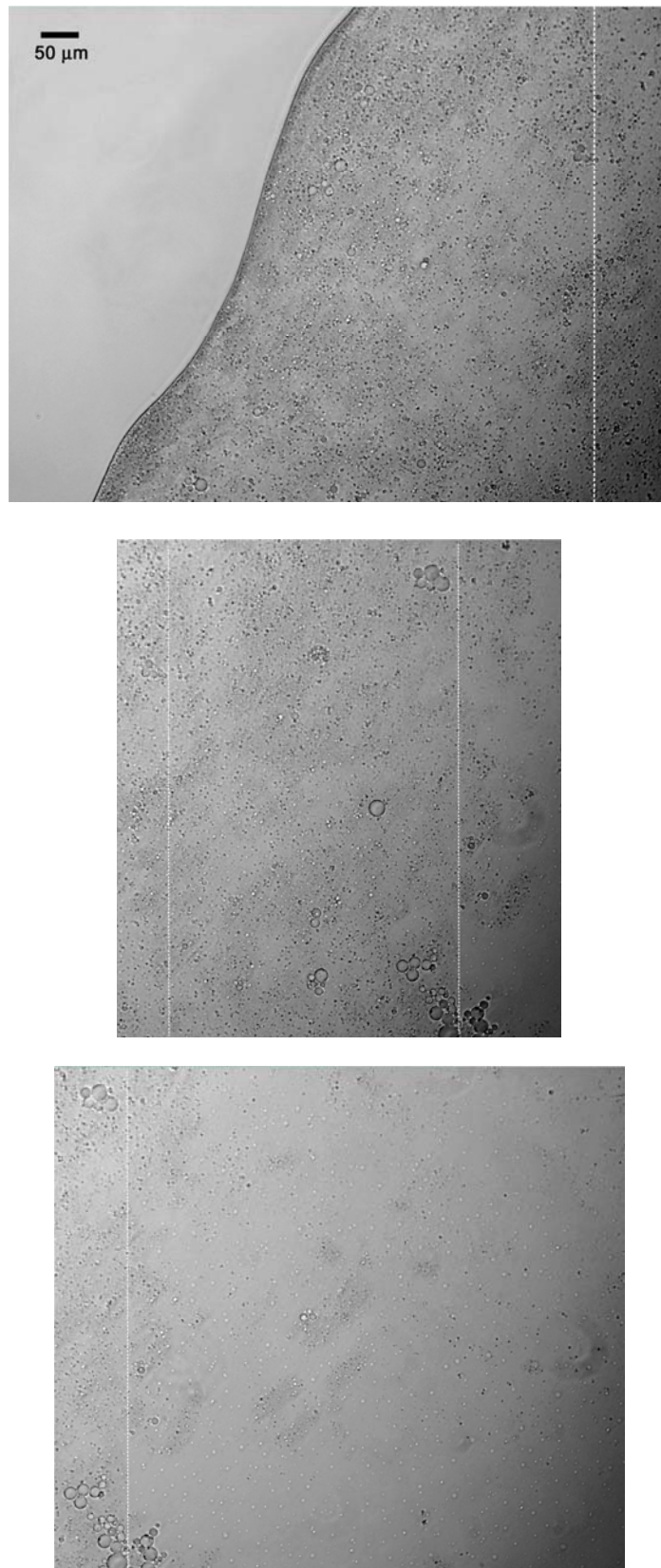


Abb. 10.10: Phasenkontrastmikroskopische Aufnahme (200fache Vergrößerung) der Halostruktur im System 1 mM TX-100/ AK350 + 1,5 Gew.-% HDK V15 nach 28 h Kontaktzeit; konsekutiv in die Ölphase hinein aufgezeichnete Bildfolge (von oben nach unten); die weißen vertikalen Linien kennzeichnen die Schnittlinien zwischen den Einzelbildern

Deutlich geht aus der Bildfolge hervor, dass in Richtung der Ölphase mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche Wasser/ Öl die Dichte der feinen, partikulären Strukturen abnimmt. Diese feinverteilten Partikel weisen größtenteils Durchmesser von $d \approx 2 - 4 \mu\text{m}$ auf. Daneben sind tröpfchenförmige Strukturen mit einem Durchmesser von $d \approx 5 - 30 \mu\text{m}$ erkennbar.

In Abb. 10.11 ist die phasenkontrastmikroskopische Aufnahme desselben Systems nach nur 3,5 h Kontaktzeit bei 400facher Vergrößerung gezeigt. Hier zeigt sich eine Anreicherung der beschriebenen Tröpfchen in unmittelbarer Nähe zur Grenzfläche Tensidlösung/ Öl. Diese haben im vorliegenden Fall einen Durchmesser von $d \approx 2,5 - 7,5 \mu\text{m}$. Weiter von der Grenzfläche entfernt zeigen sich wiederum partikuläre Strukturen mit Durchmessern $d \approx 0,8 - 7,5 \mu\text{m}$. Aus der vorliegenden Aufnahme kann entnommen werden, dass diese Strukturen nicht unbedingt sphärische Gestalt haben, sondern vielmehr eine polygonale Form annehmen.

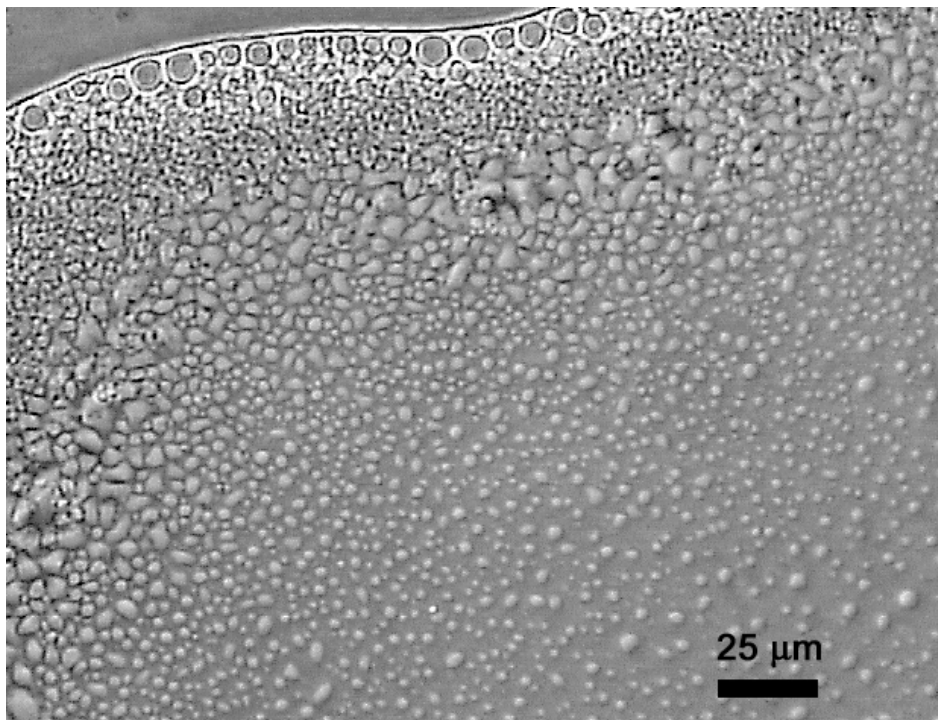


Abb. 10.11: Phasenkontrastmikroskopische Aufnahme (400fache Vergrößerung) der Halostruktur im System 1 mM TX-100/ AK350 + 1,5 Gew.-% HDK V15 nach 3,5 h Kontaktzeit

Abb. 10.12 präsentiert die zeitliche Entwicklung einer Halo-Struktur. Die in Abb. 10.10 erkennbaren partikulären Muster lassen sich hier wiedererkennen. Die Bildfolge legt nahe, dass es sich nicht um einen Anreicherungseffekt von dispergierten Kieselsäurepartikeln an der Grenzfläche Tensidlösung/ Öl handelt. Vielmehr deutet die Analyse individueller Strukturelemente in Abb.

10.12 auf einen Wachstumsprozess nucleierter Komponenten hin. Dies wird deutlich, wenn man einzelne partikuläre Muster in der zeitlichen Entwicklung beurteilt: diese verweilen ortsfest und unterliegen einer kontinuierlichen Kontrasterhöhung.

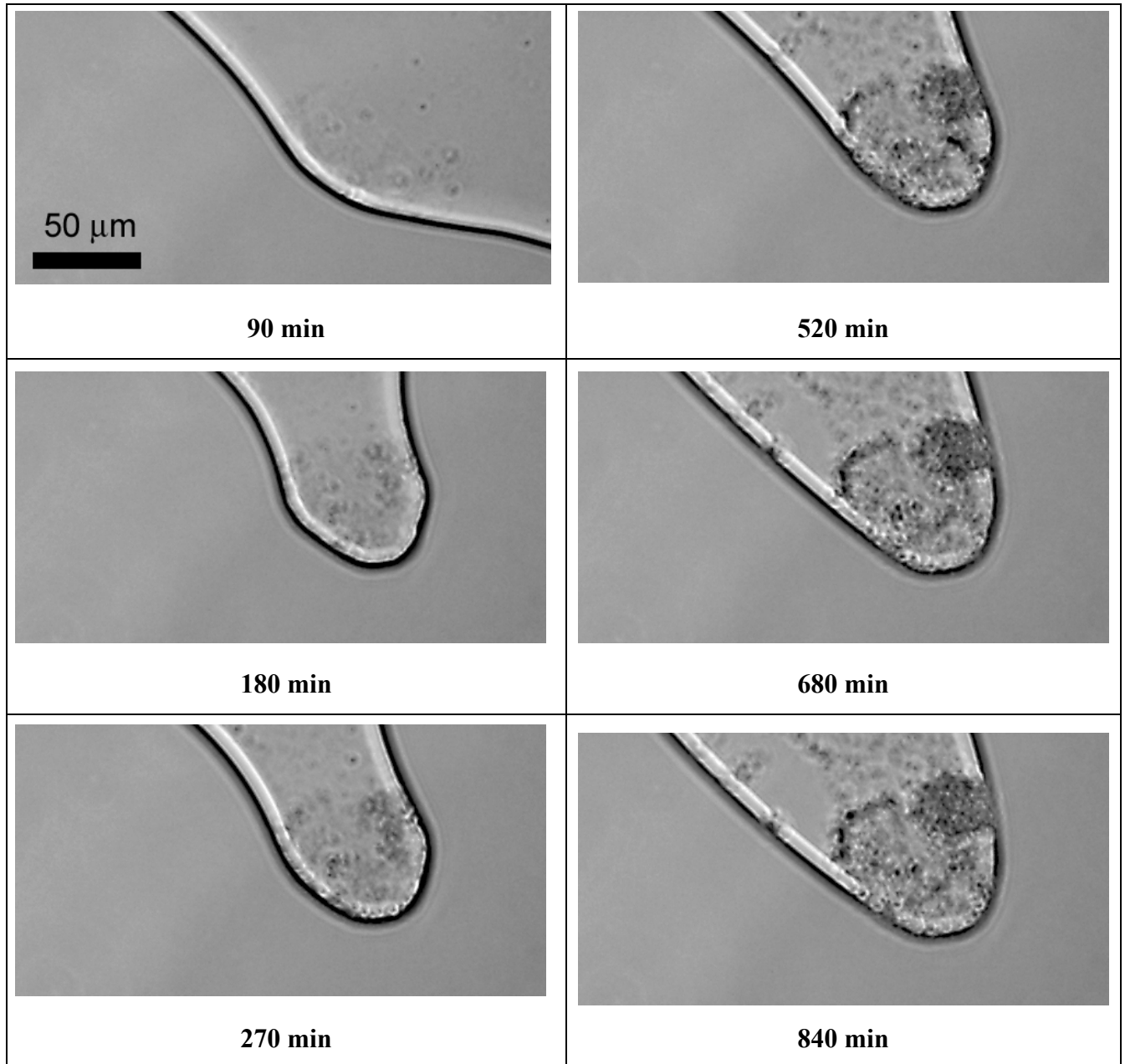


Abb. 10.12: Zeitliche Entwicklung einer Halo-Struktur im System 1 mM TX-100/ AK350 + 1,5 Gew.-% HDK V15 bei 200facher Vergrößerung im Phasenkontrastmikroskop

10.2 Untersuchungen zum Sedimentationsverhalten

Im Rahmen einer Langzeituntersuchung der in Kap. 10.1.1/ Tab. 10.3 aufgelisteten Systeme wurde die Entwicklung des Halo-Phänomens über einen Zeitraum von sechs Monaten überwacht.

Dabei zeigte sich, dass die überständigen Compound-Phasen je nach der spezifischen Tensidlösung mit der sie in Kontakt stehen, ein in weiten Bereichen variierendes Sedimentationsverhalten der in den Compounds dispergierten Kieselsäurepartikel offenbaren.

Die Beobachtungen sind in Abb. 10.13 – Abb. 10.16 dokumentiert.

HDK H15

Auffällig ist die starke Sedimentationsneigung für das TX-100-System bei Implementierung von hydrophober Kieselsäure HDK H15 (Abb. 10.13 u. Abb. 10.15). Für das nichtionische Tensid, das auch eine ausgeprägte Halo-Struktur zeigt (Kap. 10.1.1), tritt die schnellste Sedimentation auf. Auch Lutensol TO109 zeigt eine beschleunigte Sedimentation, allerdings langsamer als im Falle von TX-100.

Interessant ist ferner, dass auch das AOT-System, obwohl es keinen Halo erkennen ließ, deutlich eine gegenüber reinem Wasser erhöhte Sedimentationsneigung aufweist. Erwähnenswert ist auch die starke Kontraststeigerung in der Compound-Phase unter Beteiligung von SDS, obwohl hier keine Sedimentationsbeschleunigung eintritt.

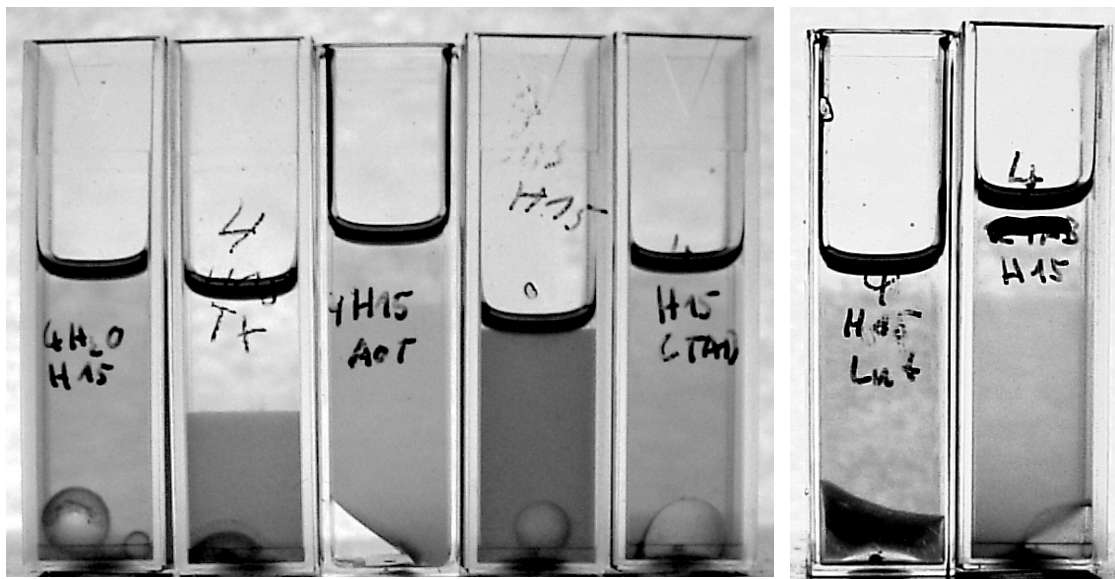
HDK V15

Im Gegensatz zum HDK H15-System zeigt hier auch reines Wasser einen deutlichen Sedimentationseffekt. Generell erscheint die Sedimentationsneigung hier gegenüber dem HDK H15-System verstärkt; auch C₁₄TAB zeigt eine Sedimentation. Interessant ist, dass aber im SDS-System keine deutliche Sedimentation der Kieselsäurepartikel erkannt werden kann.

Darüber hinaus muss darauf hingewiesen werden, dass im vorliegenden HDK V15-System für TX-100 eine Auftrennung der Partikel in zwei unterschiedlich schnell sedimentierende Spezies erkennbar wird.

Lagerungsdauer: 3 Monate

Compound: AK 350 + 2,5 Gew.-% HDK H15



Compound: AK 350 + 2,5 Gew.-% HDK V15

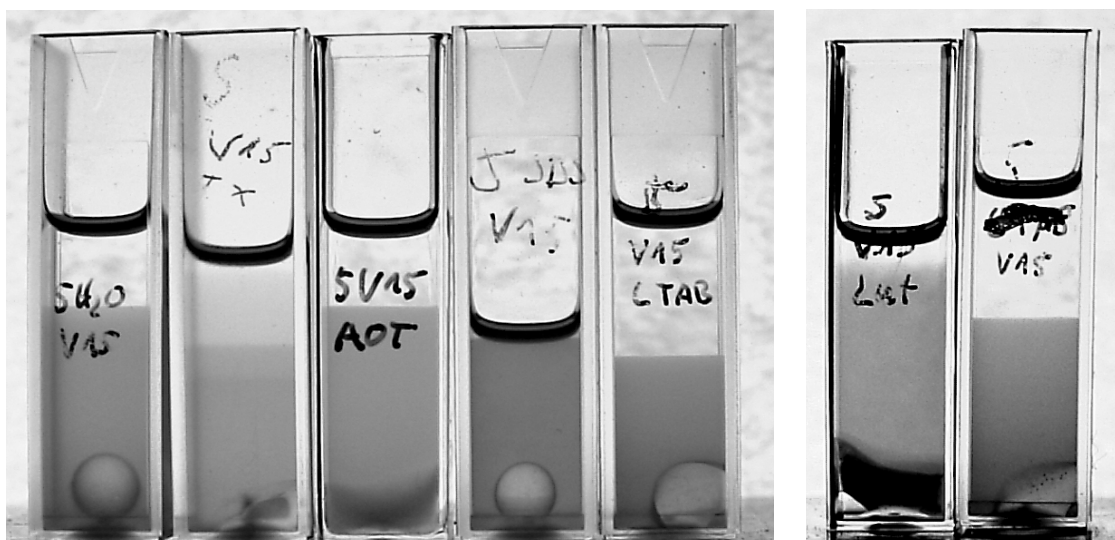


Abb. 10.13: Dokumentation des Sedimentationsverhaltens in den benannten Compounds nach drei Monaten

Lagerungsdauer; wässrige Phasen (von links nach rechts):

reines Wasser – 1 mM TX-100 – 10 mM AOT – 30 mM SDS – 18 mM C14TAB 0,5 Gew.-%
Lutensol TO109 – Textilwaschmittel

Lagerungsdauer: 3 Monate

Compound: AK 350 + 2,5 Gew.-% HDK H15 + 2,5 Gew.-% MQ803



Compound: AK 350 + 2,5 Gew.-% HDK V15 + 2,5 Gew.-% MQ803

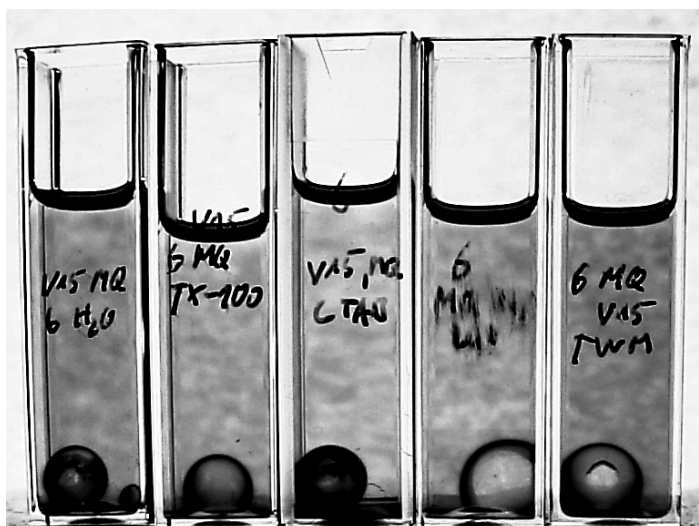
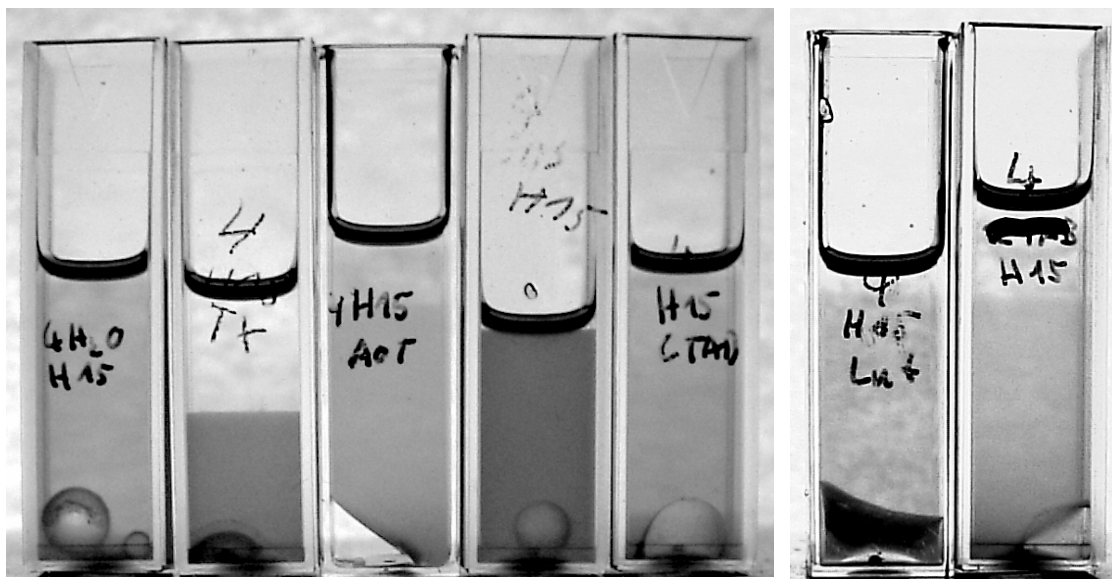


Abb. 10.14: Dokumentation des Sedimentationsverhaltens in den benannten Compounds nach drei Monaten
Lagerungsdauer; wässrige Phasen (von links nach rechts):
reines Wasser – 1 mM TX-100 – 18 mM C14TAB – 0,5 Gew.-% Lutensol TO109 – Textilwaschmittel

Lagerungsdauer: 6 Monate

Compound: AK 350 + 2,5 Gew.-% HDK H15



Compound: AK 350 + 2,5 Gew.-% HDK V15

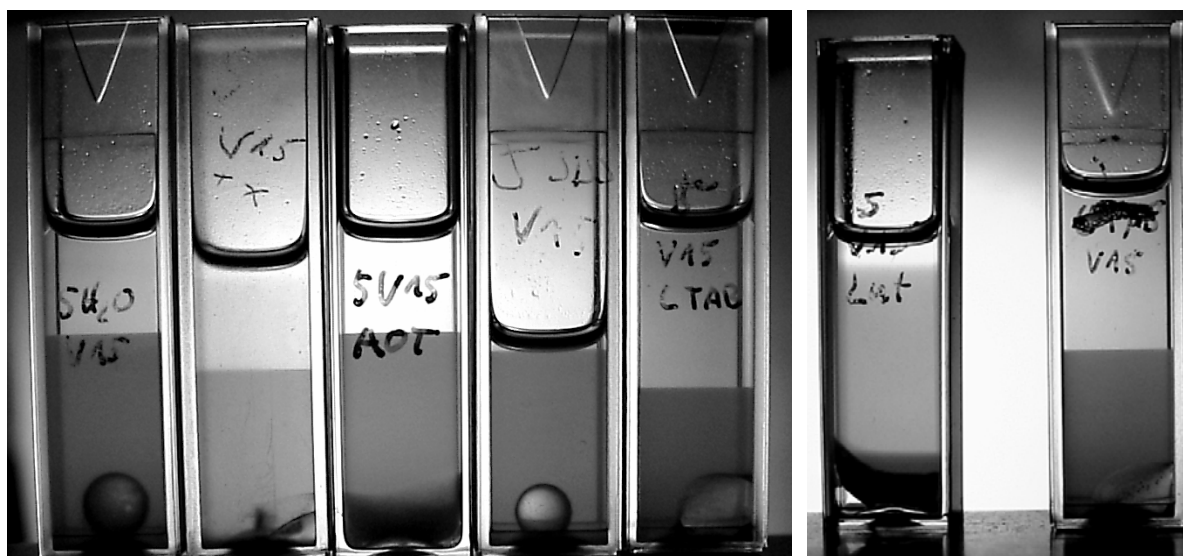


Abb. 10.15: Dokumentation des Sedimentationsverhaltens in den benannten Compounds nach drei Monaten Lagerungsdauer; wässrige Phasen (von links nach rechts):
reines Wasser – 1 mM TX-100 – 10 mM AOT – 30 mM SDS – 18 mM C14TAB 0,5 Gew.-%
Lutensol TO109 – Textilwaschmittel

Lagerungsdauer: 6 Monate

Compound: AK 350 + 2,5 Gew.-% HDK H15 + 2,5 Gew.-% MQ803



Compound: AK 350 + 2,5 Gew.-% HDK V15 + 2,5 Gew.-% MQ803

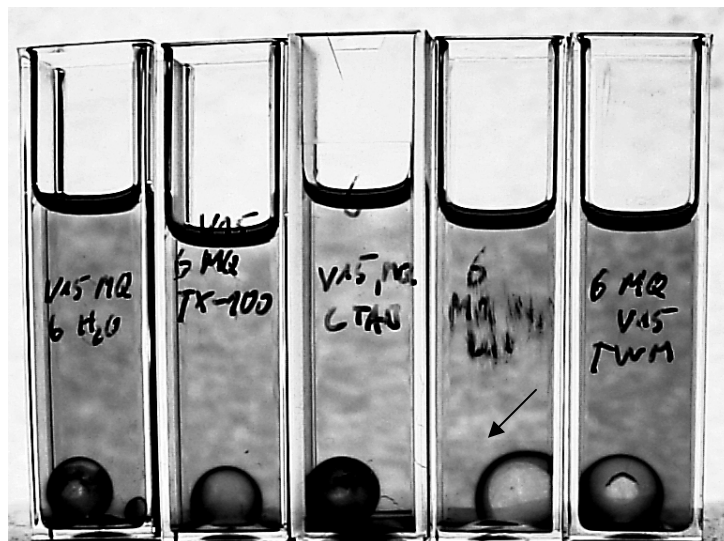


Abb. 10.16: Dokumentation des Sedimentationsverhaltens in den benannten Compounds nach drei Monaten
Lagerungsdauer; wässrige Phasen (von links nach rechts):
reines Wasser – 1 mM TX-100 – 18 mM C14TAB – 0,5 Gew.-% Lutensol TO109 – Textilwaschmittel

2,5 Gew.-% HDK H15 (bzw. HDK V15) + 2,5 Gew.-% MQ803

Für alle Systeme, die neben einer Kieselsäure (HDK H15 oder HDK V15) zusätzlich implementiertes Silikonharz MQ803 enthalten, gilt, dass eine Sedimentation nicht in erkennbarem Maße beobachtet werden kann. Die in den abgebildeten Photographien erkennbaren Texturen rühren vom Diffusor, der zu Beleuchtungszwecken verwendet wurde. Das Durchscheinen der Diffusorstruktur veranschaulicht jedoch die vergleichsweise zu den Compounds ohne MQ803 hohe Transparenz der silikonharzhaltigen Compounds.

Allerdings gilt es zu berücksichtigen, dass im Falle von TX-100 und Lutensol TO109 (Abb. 10.16 sowie Abb. 10.17; Kennzeichnungen durch den Pfeil) eine kontrastschwache Sedimentationsschicht sichtbar wird. Gleiches gilt auch für TX-100 (Abb. 10.17). Dieser Effekt tritt zwar sowohl für HDK H15 als auch für HDK V15 auf, kann jedoch nur mit HDK V15 akzeptabel photographisch festgehalten werden.

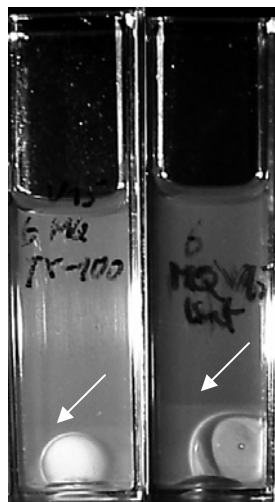


Abb. 10.17: Darstellung der schwachen Sedimentationsschicht im Compound-System AK350 + 2,5 Gew.-% HDK V15 + 2,5 Gew.-% MQ803 (6 Monate Lagerungsdauer); links: 1 mM TX-100, rechts: 0,5 Gew.-% Lutensol TO109

10.3 Diskussion

Das in diesem Kapitel präsentierte Phänomen ist bislang nach bestem Wissen des Autors nicht in der wissenschaftlichen Literatur dokumentiert.

Lediglich der auf Entschäumer-Compounds bezogene Hinweis von *Koczó et al.* „*It was observed that particles settling under gravity form a gel-type structure.*“^[110] könnte in gewisser Relation zum Halo-Effekt stehen. Da jedoch von *Koczó et al.* nur das Sedimentationsverhalten in reinen Silikonöl/ Kieselsäure-Compounds in Abwesenheit wässriger Tensidlösungen bewertet wurde, scheint ein Zusammenhang vielmehr unwahrscheinlich.

Die oben beschriebenen Beobachtungen zeigen, dass der ungewöhnliche Effekt erst entsteht, wenn die Benetzungseigenschaften des Wassers durch Tensid deutlich verstärkt werden. Der Effekt wird wiederum abgeschwächt, wenn die Hydrophobie durch Silikonharz-Zusatz erhöht wird. Quantitativ sind diese Aussagen aus den Kontaktwinkelmessungen (Kap. 8) abzuleiten.

Außerdem beweisen die photographischen Aufnahmen, dass in Gegenwart von Tensidlösungen und Kieselsäurepartikeln mikroskopisch kleine Wassertröpfchen in die Silikonölphase eintreten und die zu beobachtenden optischen Effekte verursachen.

Zum Eindringen des Wassers muss jedoch im Öl eine kapillaraktive Matrix vorhanden sein. Die Kieselsäurepartikel bedecken aufgrund ihrer Grenzflächeneigenschaften bevorzugt die Grenzfläche Öl/ Wasser. Die SiO₂-Partikel sind Aggregate von Nanokugeln. Zur Erklärung des Effekts ist es nun notwendig anzunehmen, dass in diesen Aggregaten Bereiche mit hydrophilen und hydrophoben Kugeln nebeneinander existieren. Die wässrige Phase kann dann durch Kanäle hydrophiler Partikel in die Silikonölphase eindringen, wie es Abb. 10.18 erläutert, und dort mikroskopisch sichtbare Inseln mit aggregierten SiO₂-Partikeln bilden. Aufgrund ihrer großen Masse und ihrer höheren Dichte sedimentieren diese mit SiO₂ gefüllten Wasserkügelchen im Verlauf einiger Monate.

Bei Tensidzusatz nimmt der Kontaktwinkel zwischen wässriger Phase und Kieselsäureoberfläche ab. Hierdurch ragen die Teilchen wesentlich weiter aus der Silikonölphase heraus. Solange nur die Oberfläche des Öls bedeckt ist und keine dispergierten Teilchen in der Öl-Volumenphase vorhanden sind, vermag kein Wasser in das Öl einzudringen. Wenn jedoch ein weiteres Partikel aus der Volumenphase auf diese Oberfläche trifft, kann dieses ebenfalls teilweise benetzt werden (Abb. 10.18). Dieses Teilchen kann aber aus sterischen Gründen nicht an die Oberfläche gelangen. Aus diesem Grund wird das Wasser in die Ölphase hineingezogen. Der Effekt setzt sich fort und führt schließlich zu den dokumentierten Phänomenen.

Die beobachteten Effekte werden bei anisometrischer Form und polydisperser Verteilung der Partikel noch wesentlich verstärkt.

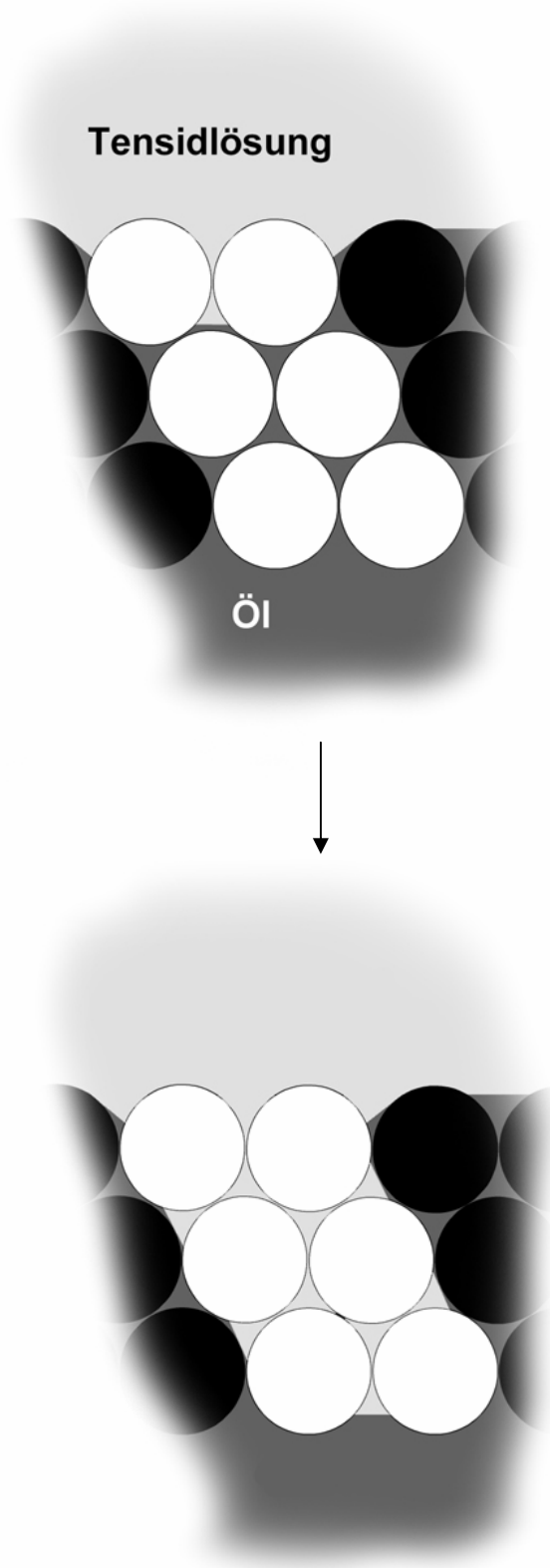


Abb. 10.18: Modell zur Halo-Bildung; hydrophobe Nanokugeln sind schwarz (●), hydrophile weiß (○) dargestellt

11 Zusammenfassung

Die Stabilität von Schäumen kann durch Parameter wie ihre Lebensdauer oder das bei ihrer Erzeugung in ihnen eingeschlossene Luftvolumen beschrieben werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum Einfluss von Silikonölen bzw. von Compounds aus Silikonölen und darin dispergierten SiO_2 - oder Al_2O_3 -Partikeln mit Größen im Mikrometer-Bereich durchgeführt.

Als Vergleichssysteme dienten ein wenig stabiles Schaumsystem aus Natriumcaprylat sowie zwei persistente Schaumsysteme aus Natriumdodecylsulfat bzw. Triton X-100. Zur Messung des Luftvolumens wurden Schäume durch Aufschütteln in Glaszylindern generiert. Luftvolumen und abgesetztes Flüssigkeitsvolumen wurden als Funktion der Zeit detektiert. Beim wenig stabilen Schaumsystem mit Natriumcaprylat findet man eine zeitlich nahezu konstante Auslaufgeschwindigkeit. Bei den persistenten Schäumen erwiesen sich demgegenüber gestreckte Exponentialfunktionen als optimale Anpassungskurven.

Die Lebensdauer der Schäume steigt unterhalb der *cmc* exponentiell mit der Natriumcaprylat-Konzentration, zeigt im Bereich der *cmc* einen unstetigen Verlauf, um oberhalb der *cmc* wieder exponentiell mit der Konzentration zuzunehmen. Die Schäume aus Natriumdodecylsulfat bzw. Triton X-100 besitzen hingegen Halbwertszeiten von mehreren Stunden. Das Verhalten der erzeugten Schaumvolumina wurde konzentrationsabhängig charakterisiert.

Zur Untersuchung des Einflusses von Silikonölen wurden Öle mit einer Polydimethylsiloxan- bzw. einer Polyphenylmethylsiloxanstruktur im Viskositätsbereich von 5 – 350 mm^2/s verwendet. Es wurde gefunden, dass nahezu alle beobachteten Schaumeigenschaften durch Zusatz von Ölen im Wesentlichen unverändert bleiben. Die Zugabe hydrophiler Kieselsäurepartikel bleibt ohne Einfluss auf die Wirkung der Silikonöle. Hydrophobe SiO_2 -Partikel entstehen infolge Silylierung originär hydrophiler Partikel oder *in situ* in Silikonöl durch thermische Behandlung hydrophiler Kieselsäurepartikel in Gegenwart eines KOH/ MeOH-Aktivators. Solche Partikel wirken in Silikonölen stark schaumzerstörend. Die chemische Struktur und unterschiedliche Viskositäten des zugrundeliegenden Öls sind dabei keine signifikanten Parameter. Stark entschäumende Compounds mit SiO_2 -Partikeln können aber nur mit Ölen ausreichender Viskosität hergestellt werden, da sonst Sedimentation eintritt.

Die entschäumende Wirkung der Systeme Öl/ hydrophobe Partikel kann durch Silikonharze stark erhöht werden. Silikonharze sind dreidimensional strukturierte Silikonpolymere, die bei Raumtemperatur flüssig oder fest sein können.

Um die Ursache für die Deaktivierung von Entschäumern aufzuklären, wurden Schäume durch kontinuierliches Einleiten von Stickstoff durch Glasfritten erzeugt. Es wurde nachgewiesen, dass die SiO_2 -Partikel durch scherinduzierte Koagulation ihre Wirkung verlieren. Dieser Effekt tritt auch ein, wenn die schaumfreie Volumenphase mit den Öl/ Partikel-Tröpfchen über Tage hinweg gerührt wird.

Die im Silikonöl dispergierten Kieselsäurepartikel erleiden nach längerer Lagerungsdauer in Kontakt mit Tensidlösungen unerwartete Modifikationen, die zu makroskopischen Änderungen der optischen Eigenschaften führen. Es wurde nachgewiesen, dass die wässrige Phase durch hydrophile Kanäle in den aggregierten Partikeln aus SiO_2 -Kügelchen in das Innere der Ölphase eindringen und dort Wasserinseln bilden kann. Zur weiteren Aufklärung des Verhaltens wurden Modellsysteme gewählt.

Für die Untersuchung des Verhaltens der Grenzfläche Öl/ wässrige Phase erwiesen sich silikonölsreiche Gele als nützlich. Dies sind silikonölgefüllte bifluide Schäume mit Zellen im Mikrometer-Bereich. Es wurde gefunden, dass die Silikon-Entschäumeröle mit Tensidlösungen nach analogen Gesetzen, wie es für die kohlenwasserstoffreichen Gele der Fall ist, Schäume bilden. Die Aufnahmefähigkeit an Silikonöl erreicht mit zunehmender Tensidkonzentration c_T ein Maximum. Die Abnahme der Sättigungskonzentration oberhalb dieser Tensidkonzentration skaliert mit c_T^m , wobei $m = -1,44$ bis $-1,01$.

Die Größenverteilung der Schaumzellen wurde mikroskopisch ermittelt und kann durch eine logarithmische Normalverteilung sehr gut beschrieben werden.

Die mittleren Radien der Schaumzellen sind proportional zum Reziprokwert der Quadratwurzel aus der Tensidkonzentration:

$$\langle R \rangle \propto \frac{1}{\sqrt{c_T}}$$

Erstmals wurde gefunden, dass die maximale Aufnahmefähigkeit an Silikonöl bei einem konstanten Verhältnis aus Schaumoberfläche und Zahl der Tensidmoleküle erreicht wird.

Weitere Skalierungsgesetze wurden angegeben. Durch Zugabe von Saccharose wurde ermittelt, dass beispielsweise die maximale Ölaufnahmefähigkeit der Gele proportional zum Reziprokwert der Quadratwurzel der Lösungsviskosität ist:

$$M_{sat} \propto \frac{1}{\sqrt{\eta}}$$

Partikelzusatz verringert die Stabilität der ölreichen Gele. Das bei den Schüttelexperimenten gefundene Verhalten wurde bestätigt. Bei Gegenwart hoher Konzentrationen von Silikonharz kann sich die Lebensdauer der sonst jahrelang stabilen Gele auf wenige Tage verringern.

Als Modellsysteme für die Oberfläche der SiO_2 -Partikel erwiesen sich Objektträger aus Glas als geeignet. Mit Quarz- und Glasobjektträgern wurden bei Kontaktwinkelmessungen zwischen Silikonöl und Luft, zwischen wässriger Phase und Luft sowie zwischen Silikonöl und wässriger Phase nahezu gleiche Kontaktwinkel gefunden.

Aus den Kontaktwinkeln kann auf die schaumfilmdurchbrechende Wirkung der Kieselsäurepartikel geschlossen werden. Es wurde gefunden, dass die hydrophobierende Behandlung der Oberflächen in Gegenwart von Silikonharz zu einer Verminderung deren Benetzbarkeit mit wässriger Phase führt. Hierdurch werden die Kontaktwinkel in Richtung stärkerer Schaumzerstörung eingestellt. Diese Wirkung wird aber nur erreicht, wenn die Silikonharzbehandlung der Glasoberflächen in der Hitze in Gegenwart von KOH/ MeOH durchgeführt wird.

Spreitungsexperimente erwiesen sich als wertvoll zur weiteren Verdeutlichung der Silikonöl- und Partikelwirkung. Durch Beobachtung der befreiten Fläche eines Polyeder- oder Kugelschaumteppichs wurde bestätigt, dass Silikonöle während ihrer Spreitung auf wässrigen Lösungen kaum schaumzerstörend wirken. Erst der Zusatz hydrophober Kieselsäurepartikel bewirkt eine deutliche Zerstörung von Schaumzellen bereits während der Spreitung. Der Zusatz von geeigneten Silikonharzen vermag diese Wirkung enorm zu verstärken.

Die Erklärung der optimierenden Wirkung von Silikonharzen gelang mit Hilfe von Oberflächenspannungs- und Kontaktwinkelmessungen. Silikonharz verstärkt die Hydrophobierung der SiO_2 -Partikel. Dadurch sind diese besser in der Lage, die mit Tensidmolekülen bedeckte Wasser/ Luft-Grenzfläche zu durchdringen. Dieser Prozess ist notwendig, damit das Öltröpfchen in die Oberfläche gelangen kann. Infolge der sich an diesen Eintritt von Öltröpfchen in die Grenzfläche Wasser/ Luft anschließenden Kontaktwinkелеinstellung wirken Öltröpfchen dann verstärkt schaumzerstörend, wenn die Grenzflächenspannung Öl/ Luft kleiner wird. Eine stärkere Schaumzerstörung durch den Zusatz von Silikonharz kann nur dann erfolgen, wenn das Silikonharz diese initiale Oberflächenspannung des Öls verringert.

Durchstichexperimente mit hydrophilen und hydrophoben Glasnadeln erklären in elementar anschaulicher Weise die beschriebenen Zusammenhänge.

12 Summary

The stability of foams can be described by parameters such as their lifetime or the volume of air entrapped by them following their generation.

Within the framework of the presented thesis examinations concerning the influence of silicone oils and their compounds with micrometer-sized particles of SiO_2 or Al_2O_3 dispersed therein were undertaken.

A sparsely stable foaming system from sodium caprylate and two persistent foaming systems from sodium dodecylsulfate or Triton X-100 acted as reference systems. In order to measure the volume of the entrapped air foams were generated by shaking glass cylinders. The volume of the entrapped air and the drained liquid volume were detected as a function of time. The sparsely stable sodium caprylate foam system shows a virtually constant draining velocity. In contrast, for the persistent foam systems stretched exponential functions proved as optimum fitting functions.

The lifetime of the foams increases exponentially with growing sodium caprylate concentration below the *cmc*, reveals some discontinuous behaviour around the *cmc*, and again increases exponentially above the *cmc* with rising concentration. The foams from sodium dodecylsulfate or Triton X-100, however, show half lives of several hours. The evolution of the generated foam volumes was characterised in dependence of the surfactant concentration.

For the purpose of examining the influence of silicone oils polydimethylsiloxane and polyphenylmethylsiloxane oils within a viscosity range of 5 – 350 mm^2/s were used. It was found that almost all characteristic foaming properties were basically unmodified by the supplement of oils. The addition of hydrophilic silica particles remains without significant change to the effect of the silicone oils. Hydrophobic silica particles can be produced by silylation of originally hydrophilic particles or in situ within silicone oil by thermal treatment of hydrophilic silica particles in the presence of a KOH/ MeOH activator. Such particles act extremely foam destroying in silicone oils. Chemical structure and oil viscosity of the underlying oil are no significant parameters. Strongly antifoaming compounds with implemented silica particles can only be produced with oils of a sufficiently high viscosity since otherwise sedimentation will occur.

The antifoaming activity of oil/ hydrophobic particles systems can be enhanced by the addition of silicone resins. These are three-dimensionally structured silicone polymers which can be solid or liquid at room temperature.

In order to determine the reason for antifoam deactivation foams were generated by continuously feeding nitrogen gas through a porous glass frit into surfactant solutions. It was demonstrated that silica particles lose their virtue by shear induced coagulation. This effect also appears when the volume phase having compound droplets dispersed therein is stirred over a period of several days without any foaming taking place.

After a certain period of being stored the silica particles dispersed in silicone oil undergo unexpected modifications leading to macroscopic changes of their optical properties. It was proven that the aqueous phase can intrude into the oil phase via hydrophilic channels within the aggregated particles and can build up isles of water there. For a further clarification of these phenomena model systems were chosen.

For elucidating the behaviour of the oil/ aqueous solution interface, gels with high concentrations of silicone oil turned out to be suitable. These are biliquid foams filled with silicone oil assembled by micrometer-sized cells. It was found that the silicone oils build up stable gel structures with surfactant solutions following the same scaling laws as hydrocarbon oils do. The upper limit of incorporation of silicone oil reaches a maximum with increasing surfactant concentration c_T . The decrease of the upper limit of incorporation above this surfactant concentration scales with c_T^m , in which $m = -1,44$ to $-1,01$.

The size distribution of the foam cells was determined by means of microscopy and can be very well described by a logarithmical normal distribution.

The cells' mean radii are proportional to the reciprocal value of the square root of the surfactant solution concentration:

$$\langle R \rangle \propto \frac{1}{\sqrt{c_T}}$$

For the first time it was found that the upper limit of incorporation of silicone oil is attained at a constant ratio of foam surface and number of surfactant molecules.

More scaling laws were given. For instance, it was determined by addition of saccharose that the upper limit of incorporation of oil into the gels is proportional to the reciprocal value of the square root of the surfactant solution viscosity:

$$M_{sat} = \frac{1}{\sqrt{\eta}}$$

The implementation of particles into the oil phase lowers the upper limit of incorporation of oil into these gels rich in oil. The behaviour found in the context of the shaking tests was verified. In the presence of high concentrations of silicone resin the lifetime of the gels, normally stable up to several years, can be reduced to only a few days.

As a model system representing the surface of silica particles microscope slides have proven to be useful. Quartz and glass slides show almost identical contact angles in contact angle measurements between silicone oil and air, between aqueous phase and air as well as between silicone oil and aqueous phase.

From the obtained contact angle values the foam film penetrating effect of silica particles can be evaluated. It was found that the hydrophobizing treatment of the surfaces in the presence of silicone resin lowers their wettability by aqueous solutions. This means that the contact angles get adjusted towards stronger foam destruction. This effect can only be achieved when the treatment of the glass surfaces with silicone resin is executed in the heat and in the presence of KOH/ MeOH.

Spreading experiments turned out to be valuable to further enlighten the effect of silicone oils and silica particles. By observation of the surface freed from a foam-carpet of polyhedral or spherical cells it was confirmed that silicone oils hardly act in an antifoaming way during their spreading period on aqueous solutions. Not until the addition of hydrophobic silica particles a significant destruction of foam cells results already in the course of oil spreading. The supplement of suitable silicone resins may strongly enhance this effect.

The explanation of the optimising action of silicone resins succeeded by means of measurements of surface tension and contact angle. Silicone resin intensifies the hydrophobization of silica particles. Therefore, the penetration of the water/ air interface covered by surfactant molecules by the particles gets facilitated. This penetration step is crucial for the appearance of an oil droplet within this surface. The contact angle adjustment following this drop entry results in a stronger antifoaming effect of such oil droplets when the surface tension oil/ air gets lower. Only when the addition of silicone resin reduces the initial surface tension of the oil a stronger antifoaming activity by means of this supplement can be achieved.

Experiments on piercing single foam films using hydrophilic and hydrophobic glass needles basically depict the presented interrelations.

13 Literaturverzeichnis

- [1] Hesiod, *Theogonie*, Artemis & Winkler, München, **1991**.
- [2] P. Walstra, in *Foams: Physics, Chemistry and Structure* (Hrsg.: A. J. Wilson), Springer Verlag, Berlin, **1989**, S. 1-16.
- [3] M. F. Ashby, A. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson, H. N. G. Wadley, *Metal Foams - A design guide*, Butterworth-Heinemann, Woburn, **2000**.
- [4] J. H. Saunders, K. C. Frish, *Polyurethanes Chemistry and Technology*, Krieger Pub Co, Malabar, **1979**.
- [5] F. Sebba, *Foams and Biliquid Foams - Aphrons*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1987**.
- [6] J. A. Wheeler, *Annals of Physics* **1957**, 2, 604-614.
- [7] S. Hawking, *Nuclear Physics B* **1978**, 144, 349-362.
- [8] T. Briggs, in *Foams: Theory, Measurements, and Applications* (Hrsg.: R. K. Prud'homme, S. A. Khan), Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [9] W. R. Rossen, in *Foams: Theory, Measurements, and Applications* (Hrsg.: R. K. Prud'homme, S. A. Khan), Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [10] M. Rieger, in *Foams: Theory, Measurements, and Applications* (Hrsg.: R. K. Prud'homme, S. A. Khan), Marcel Dekker, New York, **1996**, S. 381-412.
- [11] J. H. Aubert, A. M. Kraynik, P. B. Rand, *Spektrum der Wissenschaft* **Juli 1986**, 126-138.
- [12] M. E. Larsen, *Int. J. Mech. Sci.* **1992**, 34, 409-418.
- [13] S. H. Scott, *Law Enforcement and Security SPIE Proceedings* (Hrsg.: J. B. Alexander, D. D. Spencer, S. Schmit, B. J. Steele), **1996**, 2934, 96-103.
- [14] T. D. Goolsby, S. H. Scott, *Materials Applications for Non-Lethal: Aqueous Foams*, Sandia National Labs Report 99.2285C, **1999**.
- [15] M. A. Lester, *Semiconductor International* **2002**, 25, 42.
- [16] P. Kittle, R. Small, M. A. Cernat, B. Patel, *Advancing Applications in Contamination Control* **2002**, 13-17.
- [17] S. L. Allen, L. H. Allen, T. H. Flaherty, in *Defoaming: Theory and Industrial Applications* (Hrsg.: P. R. Garrett), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 151-175.
- [18] S. P. Christiano, K. C. Fey, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, 30, 13-21.
- [19] R. Pelton, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2002**, 29, 149-154.
- [20] M. Zlokarnik, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56, 839-844.
- [21] R. J. Pugh, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, 64, 67-142.

- [22] T. G. Blease, J. G. Evans, L. Hughes, in *Defoaming: Theory and Industrial Applications* (Hrsg.: P. R. Garrett), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 299-323.
- [23] F. Sebba, *Nature* **1963**, 197.
- [24] P. J. Davies, K. A. Khan, S. M. Sallis, *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **1976**, 51, 378-380.
- [25] A. Dippenaar, *Int. J. Mineral Process.* **1982**, 9, 1-22.
- [26] P. R. Garrett, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, 69, 107-121.
- [27] W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [28] R. D. Kulkarni, E. D. Goddard, B. Kanner, *Ind. Eng. Chem., Fundam.* **1977**, 16, 472-474.
- [29] P. R. Garrett, in *Defoaming: Theory and Industrial Applications* (Hrsg.: P. R. Garrett), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 1-117.
- [30] H. Zhang, C. A. Miller, P. R. Garrett, K. H. Raney, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 263, 633-644.
- [31] P. R. Garrett, *Defoaming: Theory and Industrial Applications*, Vol. 45, Marcel Dekker, New York, **1993**.
- [32] V. Bergeron, P. Cooper, C. Fischer, J. Giermanska-Kahn, D. Langevin, A. Pouchelon, *Colloids Surf. A* **1997**, 122, 103-120.
- [33] R. D. Kulkarni, E. D. Goddard, P. Chandar, in *Foams: Theory, Measurements, and Applications* (Hrsg.: R. K. Prud'homme, S. A. Khan), Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [34] D. T. Wasan, K. Koczko, A. D. Nikolov, in *Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry* (Hrsg.: L. L. Schramm), ACS, Washington, **1994**.
- [35] N. D. Denkov, *Langmuir* **2004**, 20, 9463-9505.
- [36] K. Stark, Dissertation, Universität Bayreuth, **1999**.
- [37] G. Ebert, Dissertation, Universität Bayreuth, **1989**.
- [38] S. Sliwinski, H. Reuther, *DD 5966*, **1953**.
- [39] D. Corning, *GB 1 110 207*, **1968**.
- [40] E. T. Simoneau, J. J. Sheridan, *DE 28 29 261*, **1979**.
- [41] E. Innertsberger, J. Schmidlkofer, P. Huber, W. Burger, J. Schulze, *EP 0 301 531*, **1994**.
- [42] E. Manegold, *Schaum*, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft, Heidelberg, **1953**.
- [43] J. A. F. Plateau, *Statique Expérimentale et Théorique des Liquides soumis aux seules Forces Moléculaires*, Gauthier-Villars, Paris, **1873**.
- [44] J. W. Gibbs, *Trans. Connect. Acad.* **1876**, 3, 343-524.
- [45] J. J. Bikerman, *Foams*, Springer-Verlag, New York, **1973**.

- [46] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, VCH, Weinheim, **1991**.
- [47] D. Weaire, S. Hutzler, *The Physics of Foams*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [48] G. Narsimhan, E. Ruckenstein, in *Foams: Theory, Measurements, and Applications* (Hrsg.: R. K. Prud'homme, S. A. Khan), Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [49] A. Scheludko, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1971**, *1*, 391-464.
- [50] K. J. Mysels, K. Shinoda, S. Frankel, *Soap Films: Studies of their Thinning and a Bibliography*, Pergamon, New York, **1959**.
- [51] H. N. Stein, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, *34*, 175-190.
- [52] V. A. Nierstrasz, G. Frens, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *207*, 209-217.
- [53] V. A. Nierstrasz, G. Frens, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *215*, 28-35.
- [54] S. Ross, *J. Phys. Chem.* **1943**, *47*, 266-277.
- [55] S. Ross, I. D. Morrison, *Colloidal Systems and Interfaces*, John Wiley & Sons, New York, **1988**.
- [56] A. Monsalve, R. S. Schechter, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *97*, 327-335.
- [57] V. Bergeron, A. Waltermo, P. M. Claesson, *Langmuir* **1996**, *12*, 1336-1342.
- [58] A. de Vries, *Rubber Chem. Technol.* **1958**, *31*, 1142-1205.
- [59] A. Vrij, J. T. G. Overbeek, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3074-3078.
- [60] C. Stubenrauch, D. Kashchiev, R. Strey, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *280*, 244-255.
- [61] C. Stubenrauch, R. Strey, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19798-19805.
- [62] C. Stubenrauch, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 35-42.
- [63] W. R. Longley, R. G. van Name, *The Collected Works of J Williard Gibbs, Vol. 1*, Longmans, New York, **1928**.
- [64] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **2004**.
- [65] C. Stubenrauch, R. Miller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6412-6421.
- [66] C. Marangoni, *Nuovo Cimento* **1872**, *2*, 239.
- [67] K. Malysa, K. Lunkenheimer, R. Miller, C. Hartenstein, *Colloids Surf.* **1981**, *3*, 329-338.
- [68] D. D. Huang, A. Nikolov, D. T. Wasan, *Langmuir* **1986**, *2*, 672-677.
- [69] K. Malysa, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, *40*, 37-83.
- [70] L. L. Schramm, in *Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry* (Hrsg.: L. L. Schramm), ACS, Washington, **1994**.
- [71] C. J. Drummond, D. Wells, *Colloids Surf. A* **1998**, *141*, 131-142.
- [72] S. Friberg, in *Advances in Liquid Crystals*, Academic Press, New York, **1978**, S. 149-165.

- [73] R. E. Perrin, *Ann. Phys.* **1918**, *10*, 116.
- [74] E. D. Manev, S. V. Sazdanova, A. A. Rao, D. T. Wasan, *J. Disper. Sci. Tech.* **1982**, *3*, 435-463.
- [75] K.-Y. Lai, D. Nagaraj, in *Foams: Theory, Measurements, and Applications* (Hrsg.: R. K. Prud'homme, K. A. Khan), Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [76] S. Friberg, L. Rydhag, G. Jederstrom, *J. Pharm. Sci.* **1971**, *60*, 1883-1885.
- [77] D. Exerowa, P. M. Kruglyakov, *Foam and Foam Films - Theory, Experiment, Application*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, **1998**.
- [78] C. Stubenrauch, *Tenside Surf. Det.* **2001**, *38*, 350-355.
- [79] D. Langevin, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *88*, 209-222.
- [80] V. Bergeron, *J. Phys. : Condens. Matter* **1999**, *11*, R215-R238.
- [81] K. J. Mysels, M. N. Jones, *Discuss. Faraday Soc.* **1966**, *42*, 42-50.
- [82] A. Sheludko, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1971**, *1*, 391-464.
- [83] C. Isenberg, *The Science of Soap Films and Soap Bubbles*, Tieto, Clevedon, **1978**.
- [84] A. D. MacNaught, *IUPAC Compendium of chemical terminology*, 2. Aufl., Blackwell Science, Oxford, **1997**.
- [85] B. V. Derjaguin, E. Obuchov, *Acta Physicochim. USSR* **1936**, *5*, 1-22.
- [86] B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, *66*, 389-398.
- [87] B. V. Derjaguin, L. D. Landau, *Acta Physicochim. USSR* **1941**, *14*, 633-662.
- [88] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, **1948**.
- [89] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1997**.
- [90] J. N. Israelachvili, H. Wennerström, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 520-531.
- [91] V. Bergeron, in *Foams and Emulsions* (Hrsg.: J. F. Sadoc, N. Rivier), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**.
- [92] V. Bergeron, *Langmuir* **1997**, *13*, 3474-3482.
- [93] C. Stubenrauch, J. Schlarmann, R. Strey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4504-4513.
- [94] J. Schlarmann, C. Stubenrauch, *Tenside Surf. Det.* **2003**, *40*, 190-195.
- [95] J. Schlarmann, C. Stubenrauch, R. Strey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 184-191.
- [96] K. I. Khristov, D. R. Exerowa, P. Kruglyakov, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *79*, 584-586.
- [97] C. Stubenrauch, A. V. Makievski, K. Khristov, D. Exerowa, R. Miller, *Tenside Surf. Det.* **2003**, *40*, 196-201.
- [98] C. Stubenrauch, K. Khristov, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 710-718.

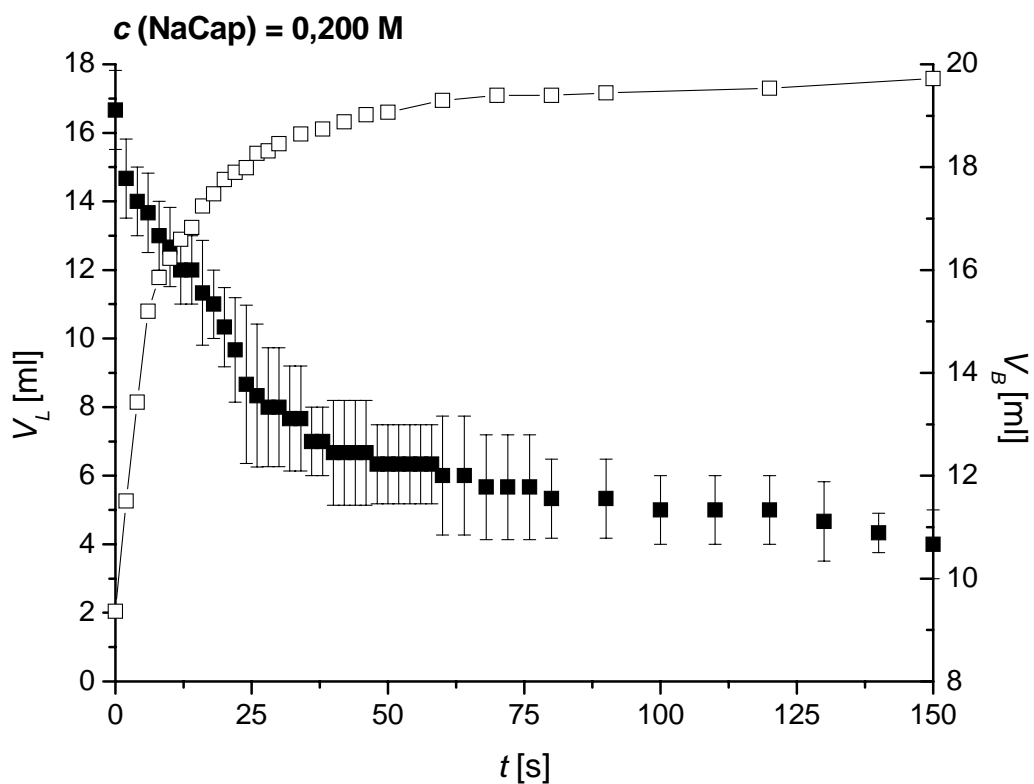
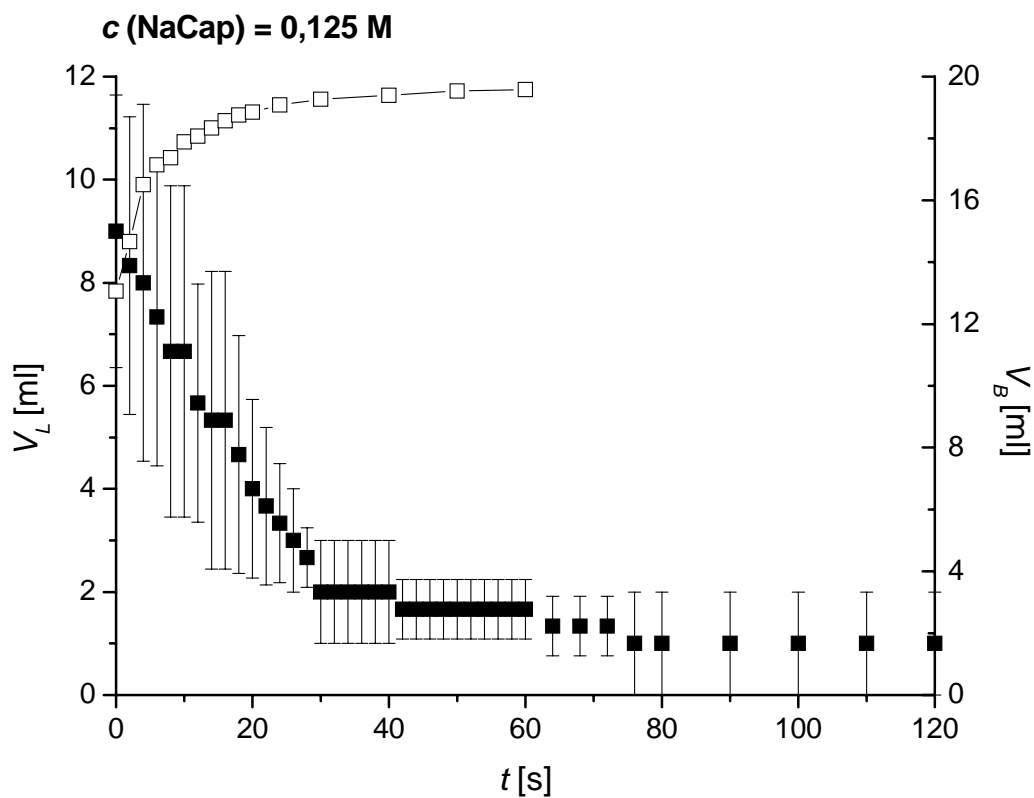
- [99] V. Bergeron, F. Sebba, *Langmuir* **1987**, *3*, 857-858.
- [100] H. M. Princen, A. D. Kiss, *Langmuir* **1988**, *2*, 515-.
- [101] C. Solans, J. G. Dominguez, J. L. Parra, J. Henser, S. E. Friberg, *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 570-574.
- [102] H. Kunieda, N. Yano, C. Solans, *Colloids Surf.* **1989**, *36*, 313-322.
- [103] M. Krauß, Zulassungsarbeit, Universität Bayreuth, **1991**.
- [104] H. M. Princen, E. D. Goddard, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *38*, 523-534.
- [105] S. Ross, R. M. Haak, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1260-1264.
- [106] I. Blute, M. Jansson, G. Oh, D. O. Shah, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 41-46.
- [107] H. Peper, *J. Colloid Sci.* **1958**, *13*, 199-207.
- [108] N. D. Denkov, P. Cooper, J.-Y. Martin, *Langmuir* **1999**, *15*, 8514-8529.
- [109] K. G. Marinova, N. D. Denkov, *Langmuir* **2001**, *17*, 2426-2436.
- [110] K. Koczó, J. K. Koczón, D. T. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *166*, 225-238.
- [111] E. S. Basheva, D. Ganchev, N. D. Denkov, K. Kasuga, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* **2000**, *16*, 1000-1013.
- [112] E. K. Mann, D. Langevin, *Langmuir* **1991**, *7*, 1112-1117.
- [113] K. G. Marinova, S. Tcholakova, N. D. Denkov, S. Roussev, M. Deruelle, *Langmuir* **2003**, *19*, 3084-3089.
- [114] G. Wang, R. Pelton, A. Hrymak, N. Shawafaty, Y. M. Heng, *Langmuir* **1999**, *15*, 2202-2208.
- [115] T. Tamura, M. Kageyama, Y. Kaneko, T. Kishino, M. Nikaido, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *213*, 179-186.
- [116] J. Ross, G. Miles, *Oil soap* **1941**, *18*, 99-102.
- [117] O. Bartsch, *Kolloidchem. Beih.* **1925**, *20*, 177-179.
- [118] A. Hadjiiski, N. D. Denkov, S. Tcholakova, I. B. Ivanov, in *Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution* (Hrsg.: K. Mittal, D. O. Shah), Marcel Dekker, New York, **2002**, S. 465 ff.
- [119] N. D. Denkov, K. G. Marinova, H. Hristova, A. Hadjiiski, *Langmuir* **2000**, *16*, 2515-2528.
- [120] N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. G. Marinova, A. Hadjiiski, *Langmuir* **2002**, *18*, 5810-5817.
- [121] E. S. Basheva, S. Stoyanov, N. D. Denkov, K. Kasuga, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* **2001**, *17*, 969-979.
- [122] L. Arnaudov, N. D. Denkov, I. Surcheva, P. Durbut, G. Broze, A. Mehreteab, *Langmuir* **2001**, *17*, 6999-7010.

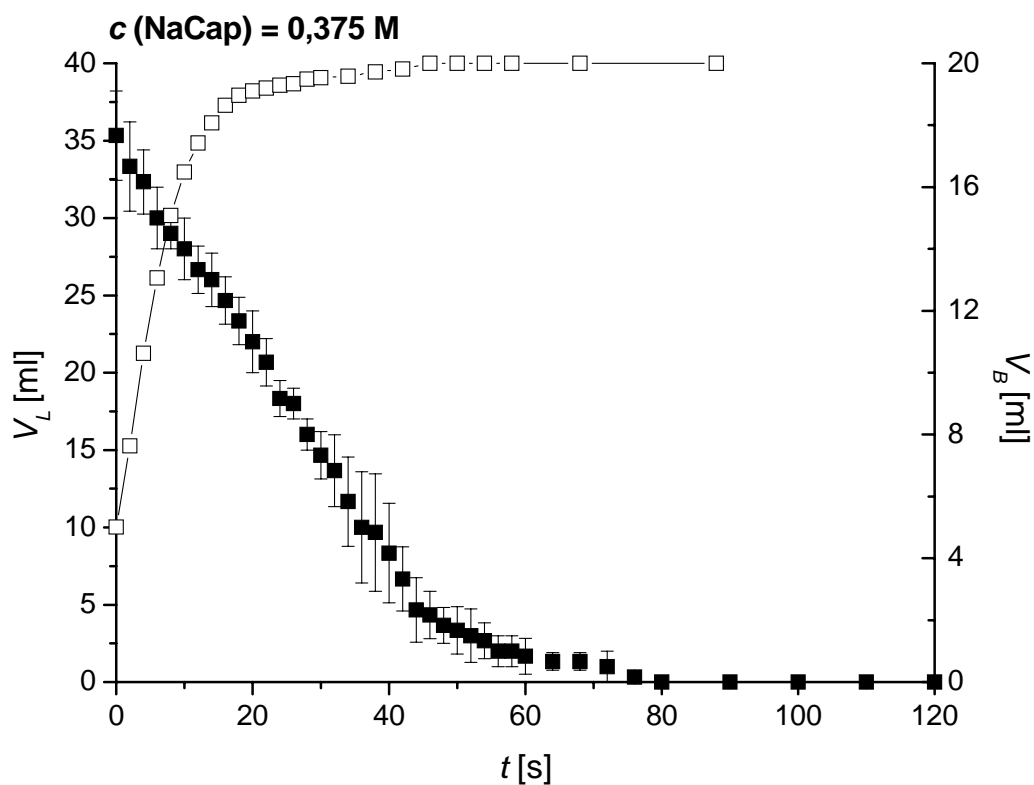
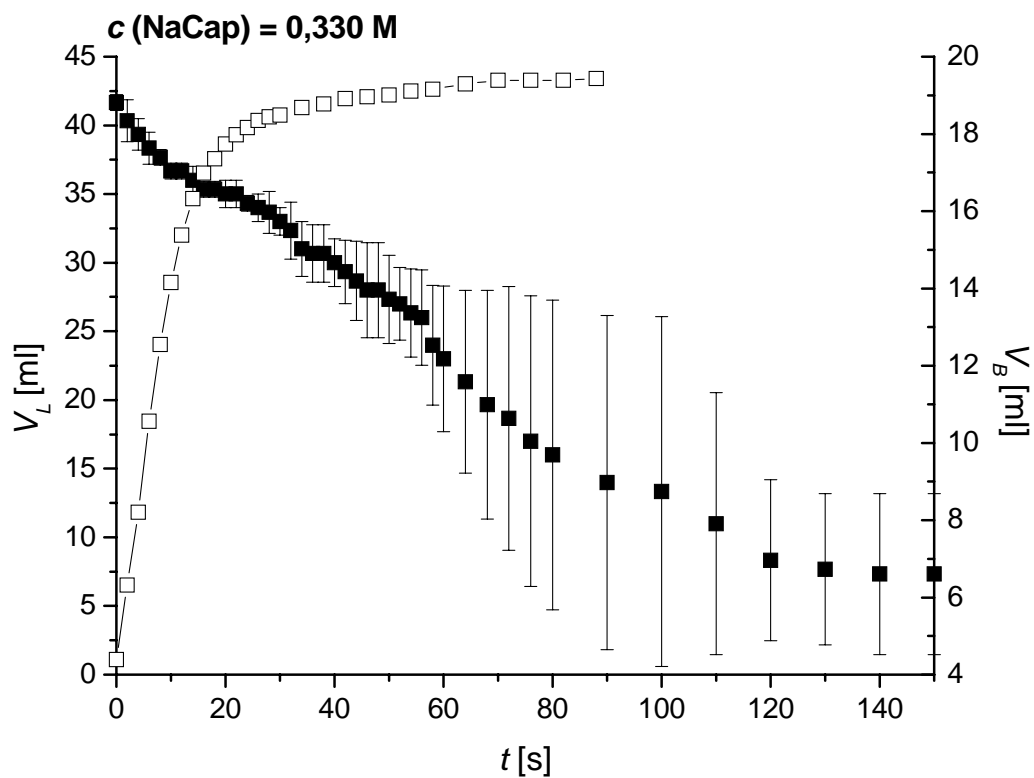
- [123] P. R. Garrett, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 76, 587-590.
- [124] B. K. Jha, S. P. Christiano, D. O. Shah, *Langmuir* **2000**, 16, 9947-9954.
- [125] W. E. Ewers, K. L. Sutherland, *Aust. J. Sci. Res.* **1953**, 5, 698-.
- [126] J. Ross, *J. Phys. Colloid Chem.* **1950**, 54, 429-436.
- [127] R. E. Pattle, *J. Soc. Chem. Ind.* **1950**, 69, 363.
- [128] S. Ross, G. J. Young, *Ind. Eng. Chem.* **1951**, 43, 2520-2525.
- [129] S. Ross, G. Nishioka, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 65, 216-224.
- [130] K. G. Marinova, N. D. Denkov, P. Branlard, Y. Giraud, M. Deruelle, *Langmuir* **2002**, 18, 3399-3403.
- [131] K. G. Marinova, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Deruelle, *Langmuir* **2002**, 18, 8761-8769.
- [132] G. C. Frye, J. C. Berg, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 130, 54-59.
- [133] L. A. Rauner, M. Midland, *US* 3 455 839, **1969**.
- [134] W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 552-568.
- [135] P. R. Garrett, J. Davis, H. M. Rendall, *Colloids Surf. A* **1994**, 85, 159-197.
- [136] A. Hadjiiski, S. Tcholakova, N. D. Denkov, P. Durbut, G. Broze, A. Mehreteab, *Langmuir* **2001**, 17, 7011-7021.
- [137] N. D. Denkov, *Langmuir* **1999**, 15, 8530-8542.
- [138] V. Bergeron, D. Langevin, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3152-3155.
- [139] A. Pouchelon, C. Araud, *J. Disper. Sci. Tech.* **1993**, 14, 447-463.
- [140] H. Rautschek, persönliche Mitteilung, **2003**
- [141] G. Rácz, K. Koczó, D. T. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 181, 124-135.
- [142] S. Ross, G. Nishioka, in *Emulsions, Latices, Dispersions* (Hrsg.: P. Becher, M. N. Yudenfreund), Dekker, New York, **1978**.
- [143] R. E. Patterson, *Colloids Surf. A* **1993**, 74, 115-126.
- [144] K. G. Marinova, D. Christova, S. Tcholakova, E. Efremov, N. D. Denkov, *Langmuir* **2005**, 21, 11729-11737.
- [145] P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 2. Aufl., Marcel Dekker, New York, **1986**.
- [146] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, London, **1965**.
- [147] K. Eckerl, W. D. Prenzel, *F & M Feinwerktechnik Mikrotechnik Mikroelektronik* **1994**, 102, 270-273.
- [148] D. Gerlach, *Das Lichtmikroskop*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1976**.
- [149] M. D. Abramoff, P. J. Magelhaes, S. J. Ram, *Biophotonics International* **2004**, 11, 36-42.

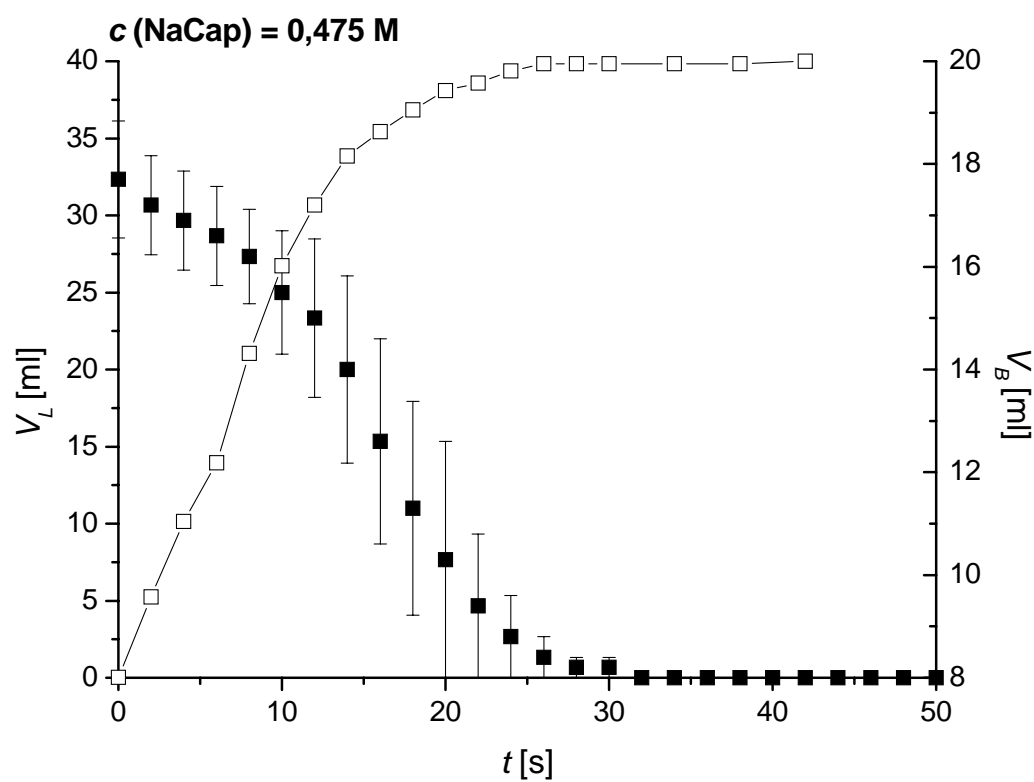
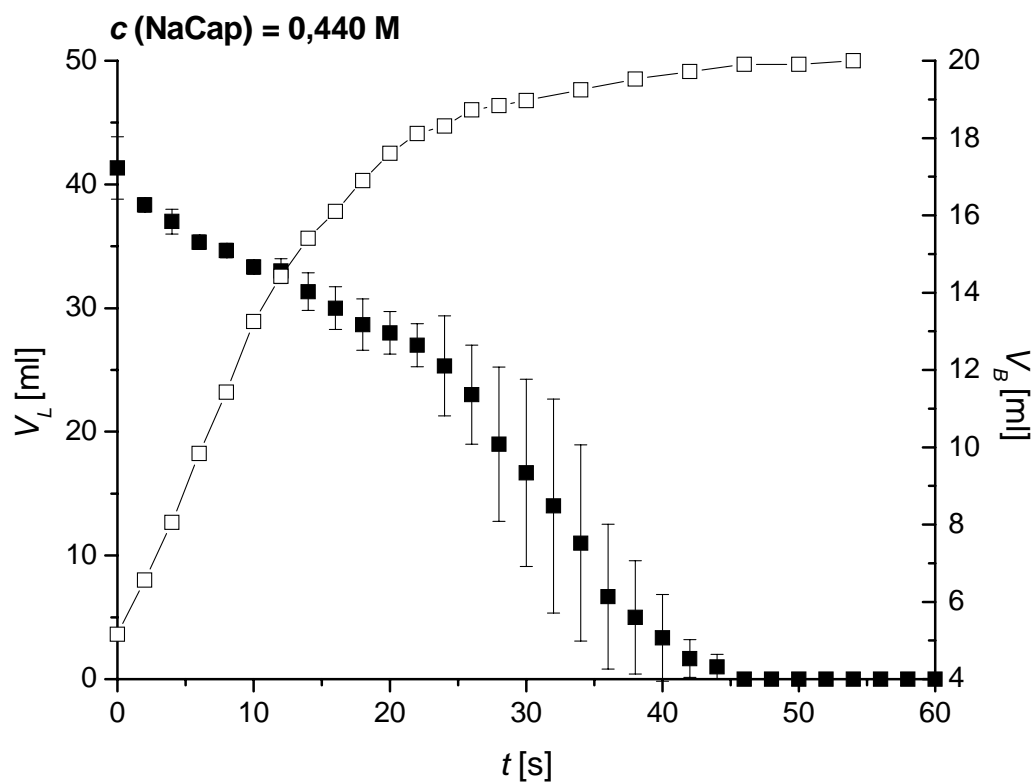
- [150] L. Léger, H. Hervet, in *Adsorption on Silica Surfaces* (Hrsg.: E. Papirer), Marcel Dekker, New York, **2000**.
- [151] Wacker-Chemie GmbH, *Wacker Phenylmethyl-Siliconöle*, München **1996**.
- [152] Wacker-Chemie GmbH, *Wacker Siliconöle AK*, München **2001**.
- [153] Wacker-Chemie GmbH, *Wacker HDK[®] Pyrogene Kieselsäure*, München **1998**.
- [154] Wacker-Chemie GmbH, *Wacker HDK[®] Die Hochdisperse Kieselsäure*, München **1998**.
- [155] L. N. Lewis, J. H. Wengrovius, T. B. Burnell, J. D. Rich, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 761-765.
- [156] J. T. Goodwin Jr., *US 2 857 256*, **1958**.
- [157] K. Kaeppler, R. Lehnert, S. Hoffmann, T. Schoeley, *US 6 197 914 B1*, **2001**.
- [158] P. Ekwall, K. E. Lemstrom, H. Eikrem, P. Holmberg, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 1401-1407.
- [159] P. Plath, S. Sauerbrei, *Brauindustrie* **2004**, 89, 20-23.
- [160] R. K. Lange, *Surfactants: A Practical Handbook*, Hanser, München, **1999**.
- [161] A. K. Chibisov, V. I. Prokhorenko, H. Gorner, *Chemical Physics* **1999**, 250, 47-60.
- [162] H. Raghuraman, S. K. Pradhan, A. Chattopadhyay, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2489-2496.
- [163] A. Lelke, *European Journal of Physics* **2002**, 23, 21-26.
- [164] M. v. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **1917**, 92, 156.
- [165] F. Sebba, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 40, 468-474.
- [166] H. M. Princen, M. D. Aronson, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 75, 246-270.
- [167] E. Ruckenstein, G. Ebert, G. Platz, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 133, 432-441.
- [168] I. M. Krieger, T. J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.* **1959**, 3, 137-152.
- [169] A. Dippenaar, P. J. Harris, M. J. Nicol, *Rep. Natl. Inst. Metall.* **1978**, 1988.
- [170] H. Ferch, K. Seibold, *Farbe Lack* **1984**, 90, 88.
- [171] M. Ettlinger, *Pyrogenic Silica* in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.

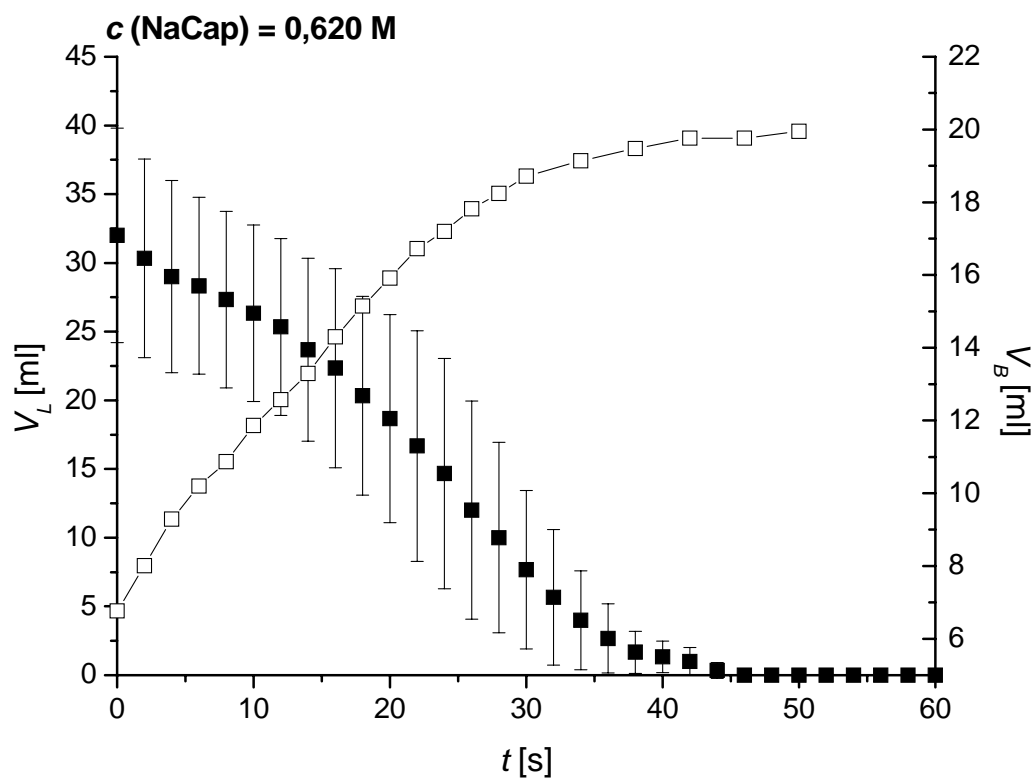
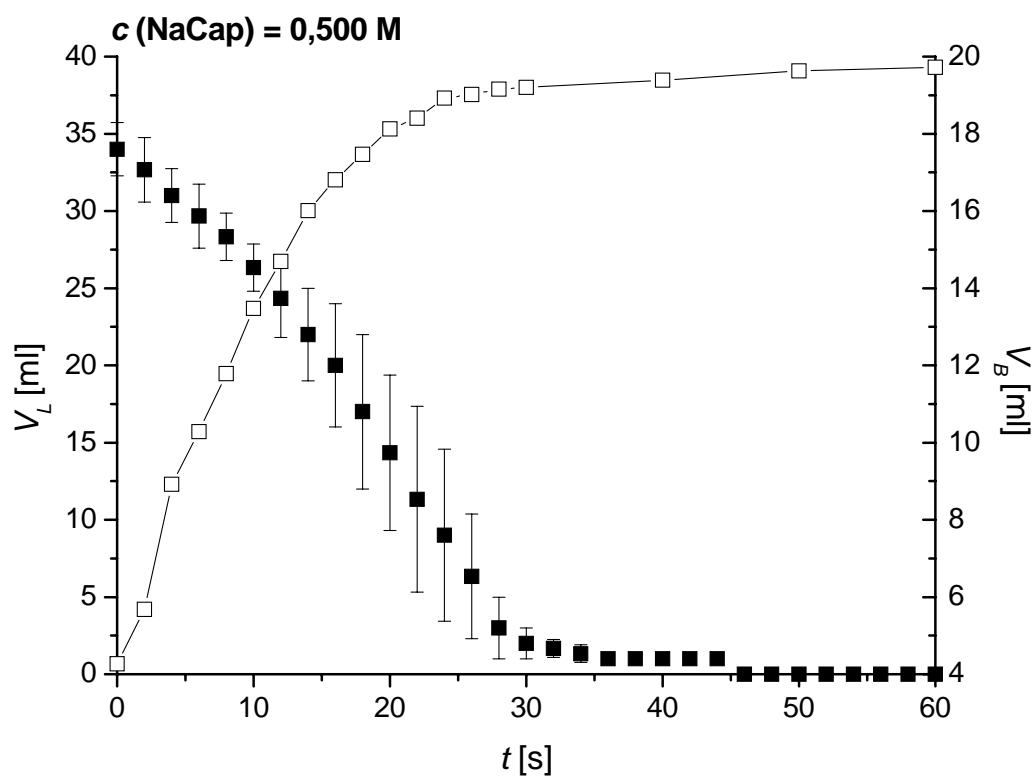
14 Anhang

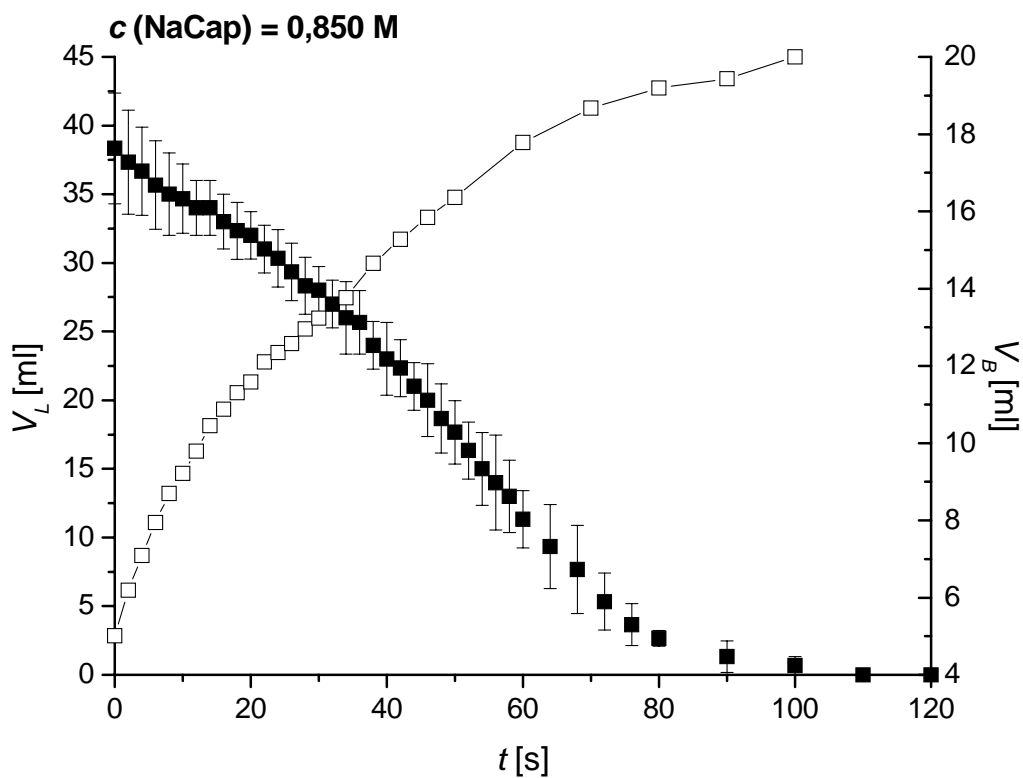
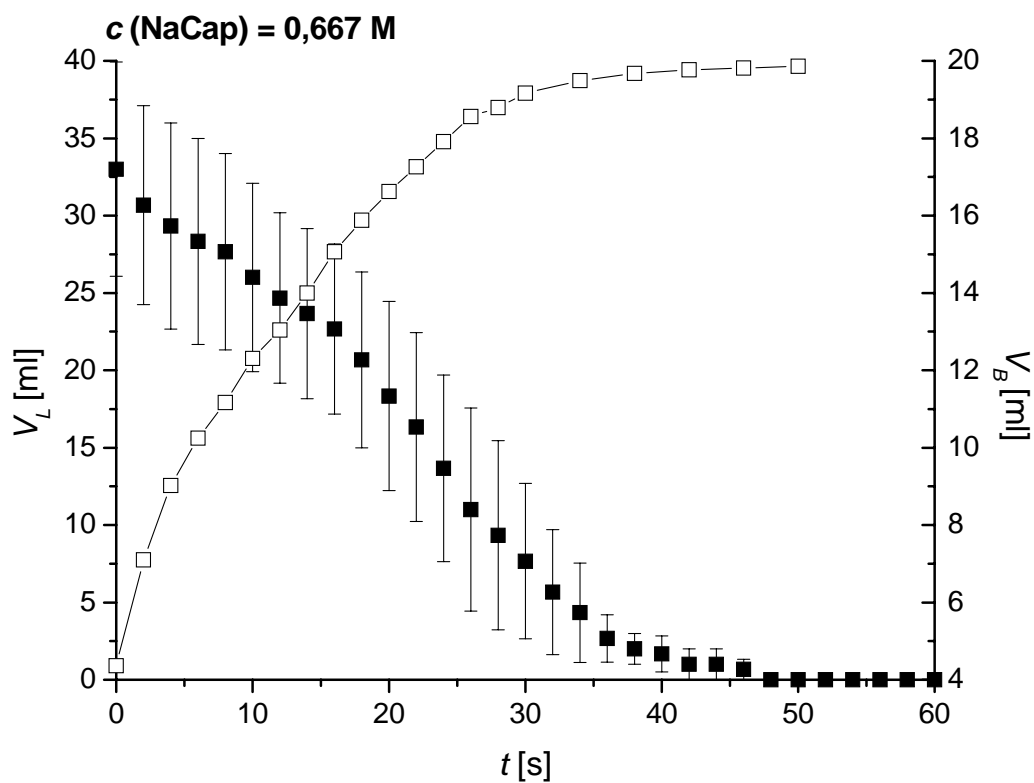
14.1 $V_L(t)$ - und $V_B(t)$ -Verläufe von NaCap-Schäumen

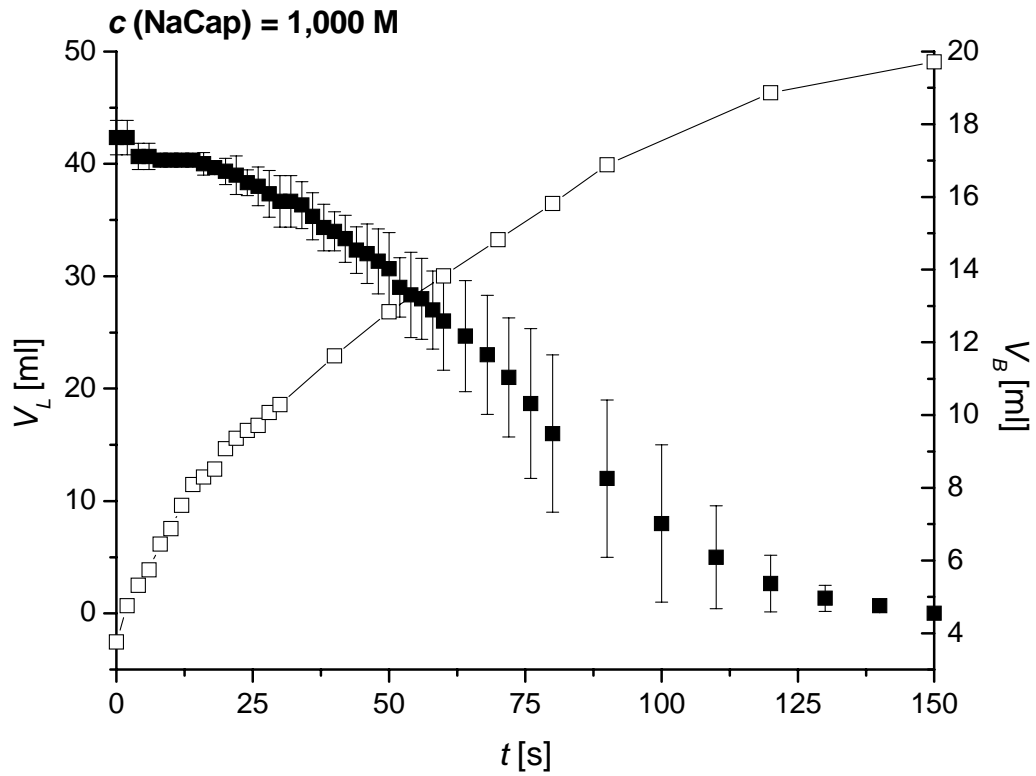




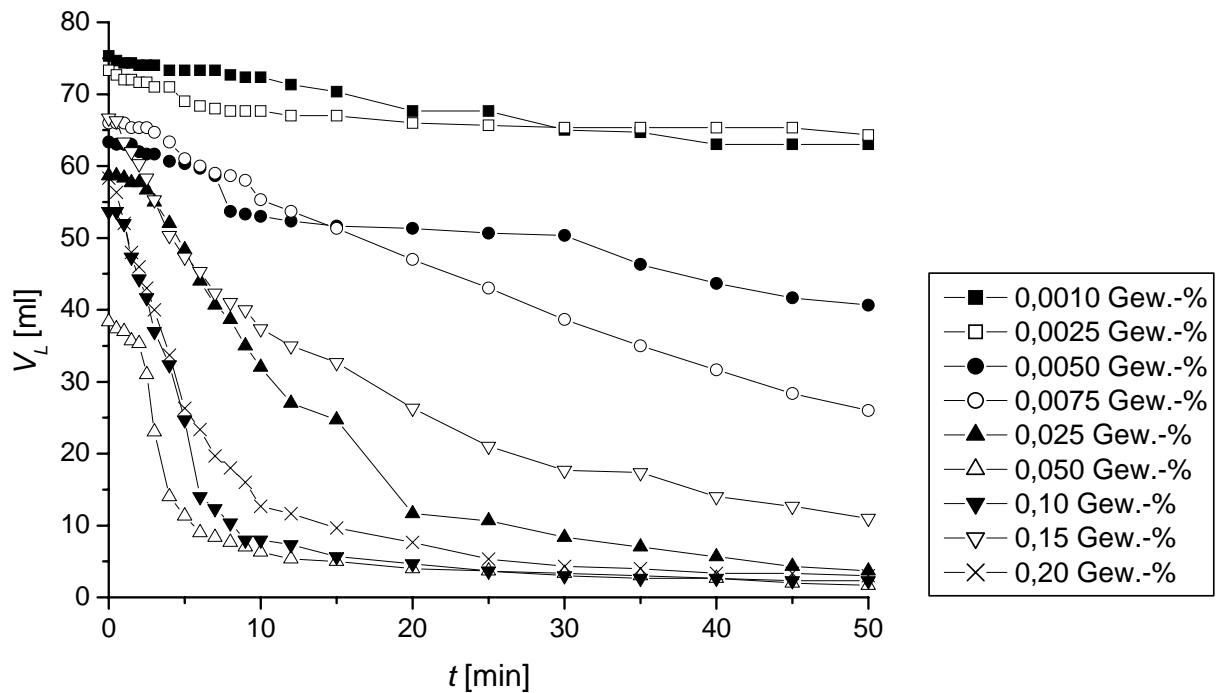








14.2 Variation des AK350-Gehalts in 30 mM SDS-Schaum



14.3 $V_F(t)$ -Verläufe in Schaumexperimenten nach der Sprudelmethode

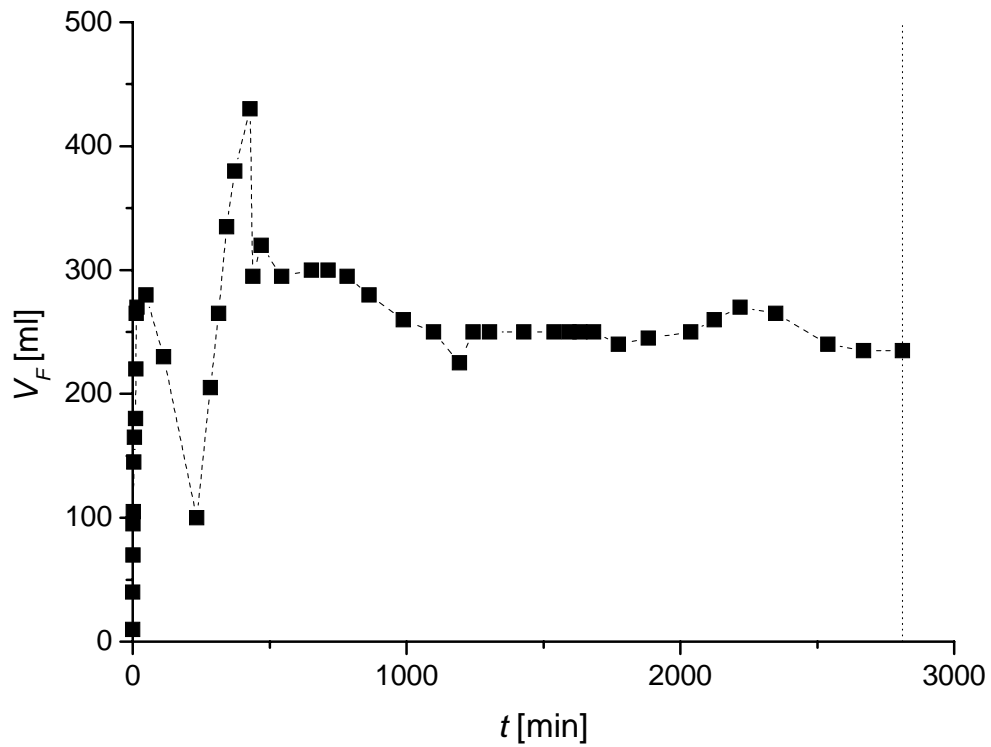


Abb. 14.1: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm AK350

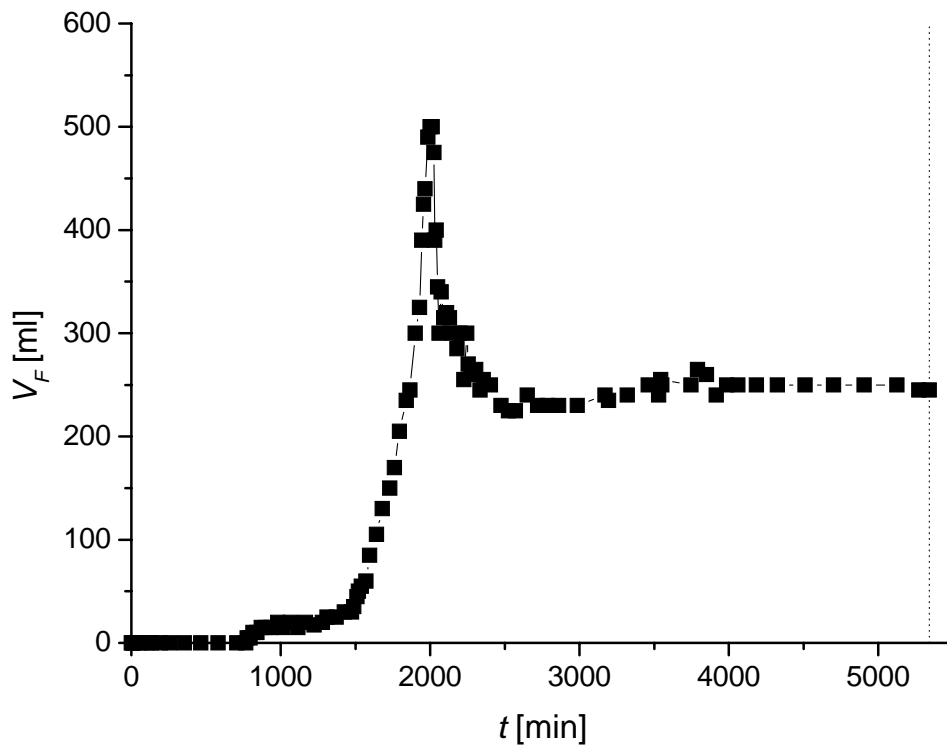


Abb. 14.2: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (AK350 + 5 Gew.-% MQ803)

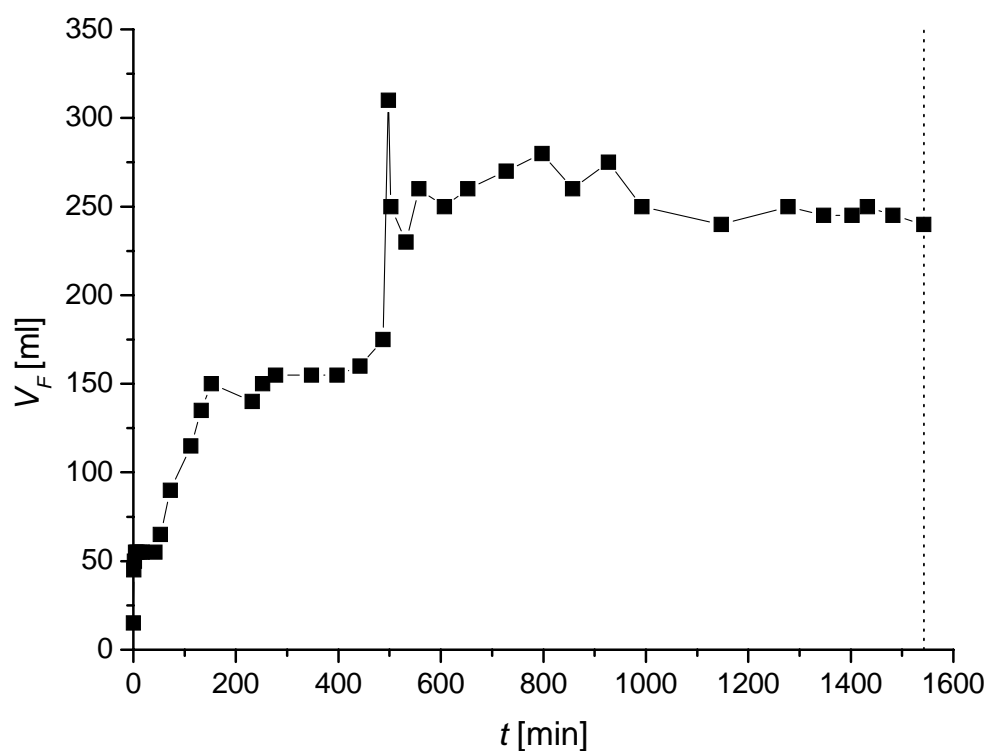


Abb. 14.3: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (AK350 + 5 Gew.-% MQ803; ohne Erhitzen)

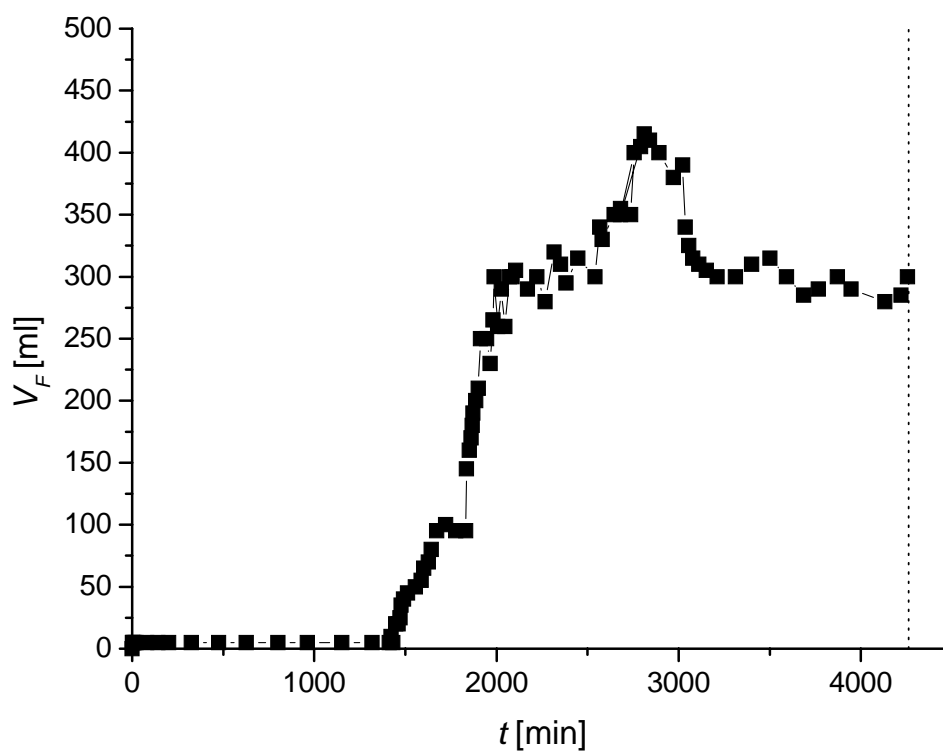


Abb. 14.4: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (AK350 + 5 Gew.-% HDK H15)

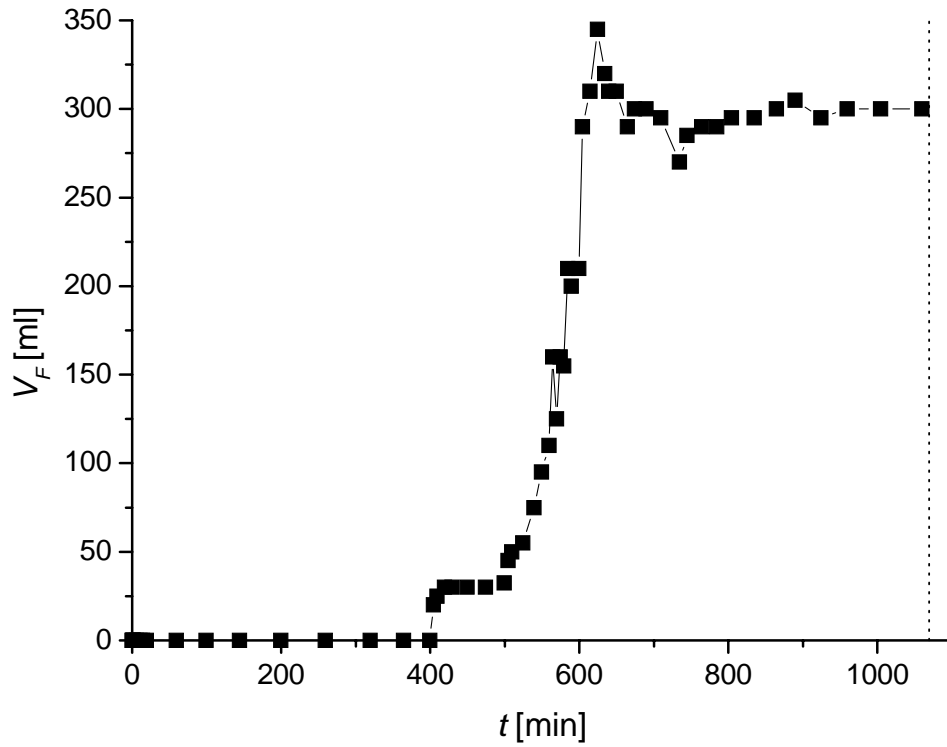


Abb. 14.5: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (AK350 + 5 Gew.-% HDK V15)

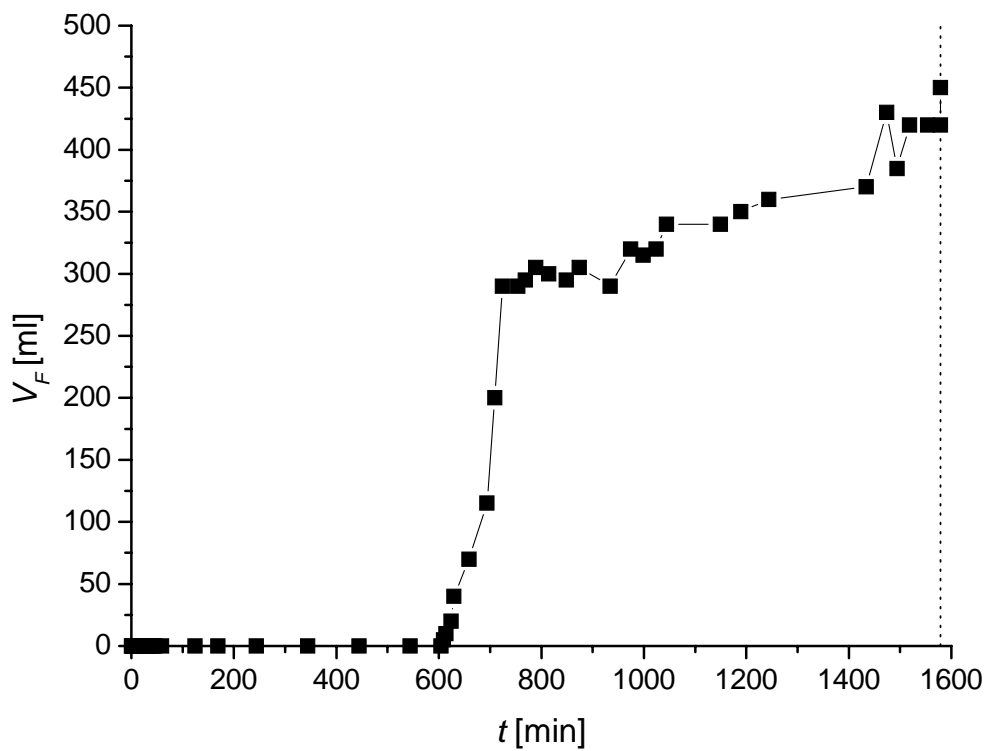


Abb. 14.6: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (AK350 + 5 Gew.-% HDK H15 + 5 Gew.-% MQ803)

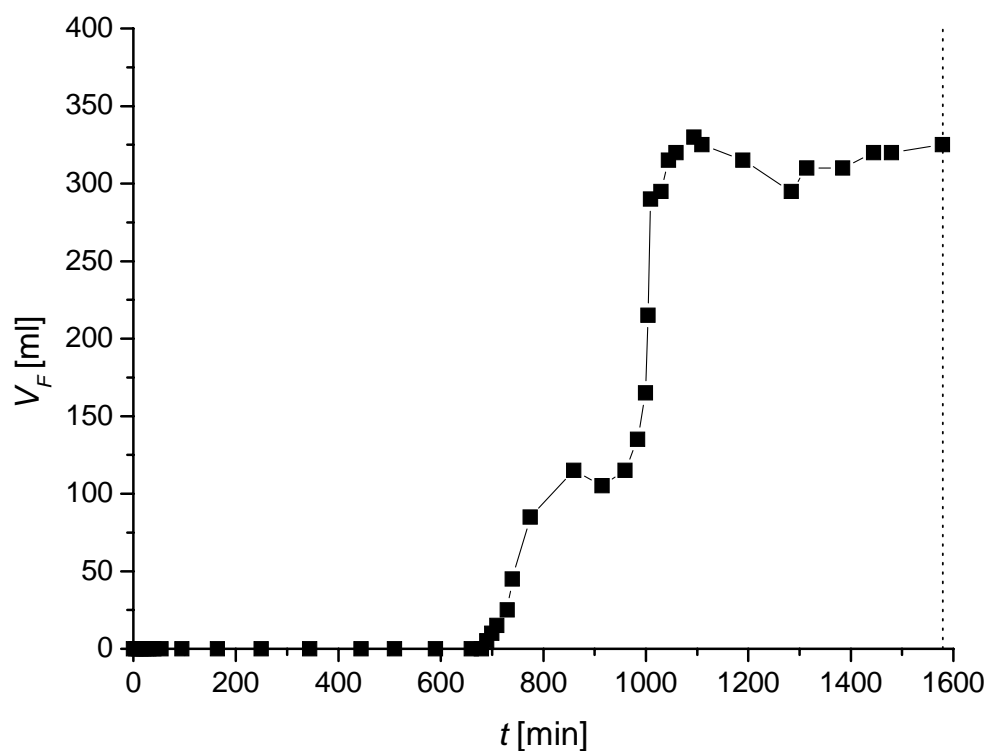


Abb. 14.7: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (AK350 + 5 Gew.-% HDK V15 + 5 Gew.-% MQ803)

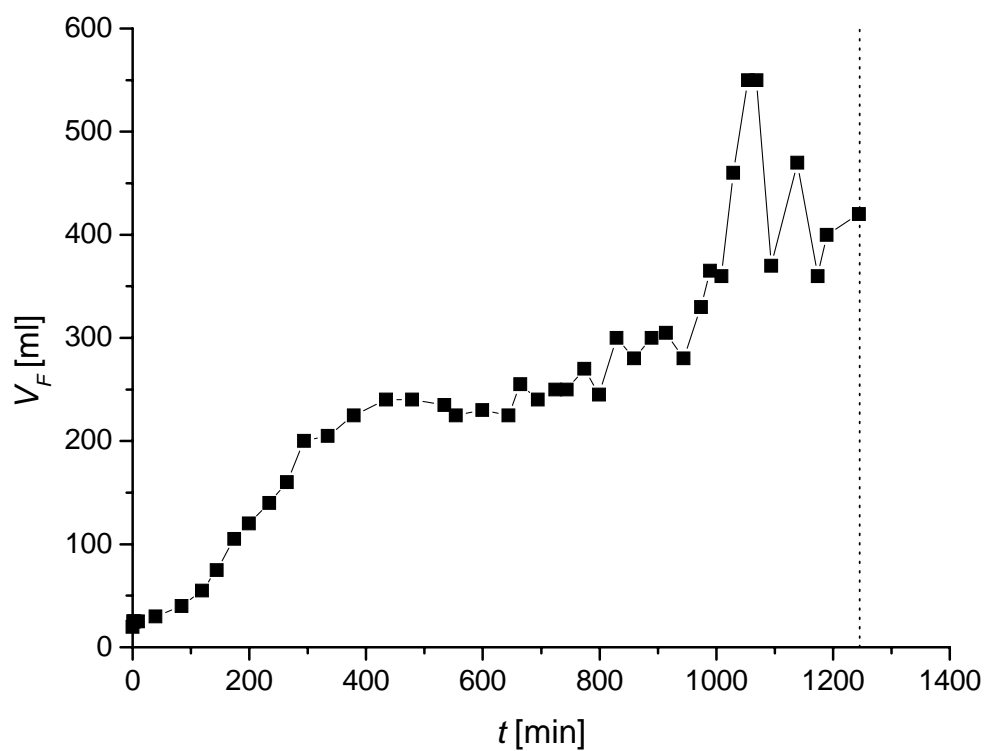


Abb. 14.8: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (APF130 + 5 Gew.-% MQ803)

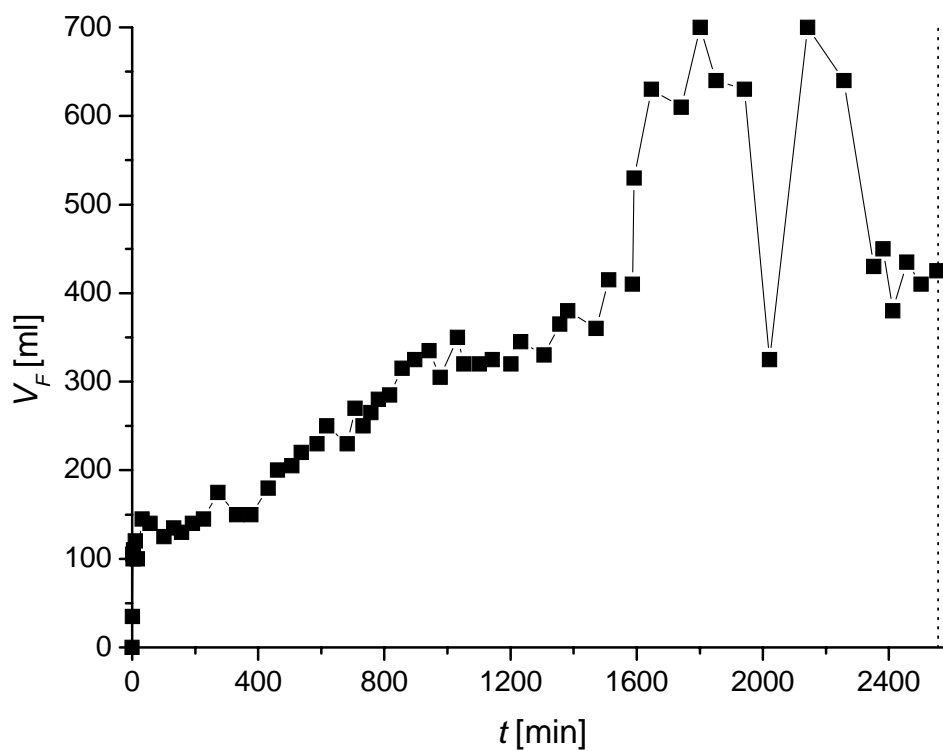


Abb. 14.9: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (APF130 + 5 Gew.-% MQ803; ohne Erhitzen)

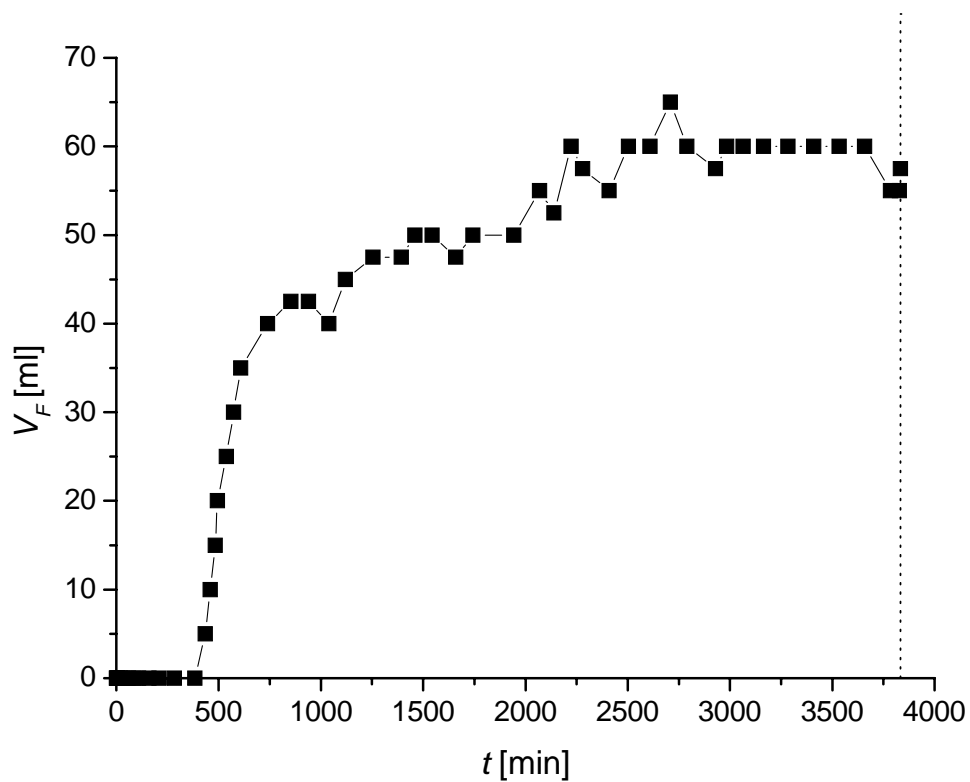


Abb. 14.10: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (APF130 + 5 Gew.-% HDK V15)

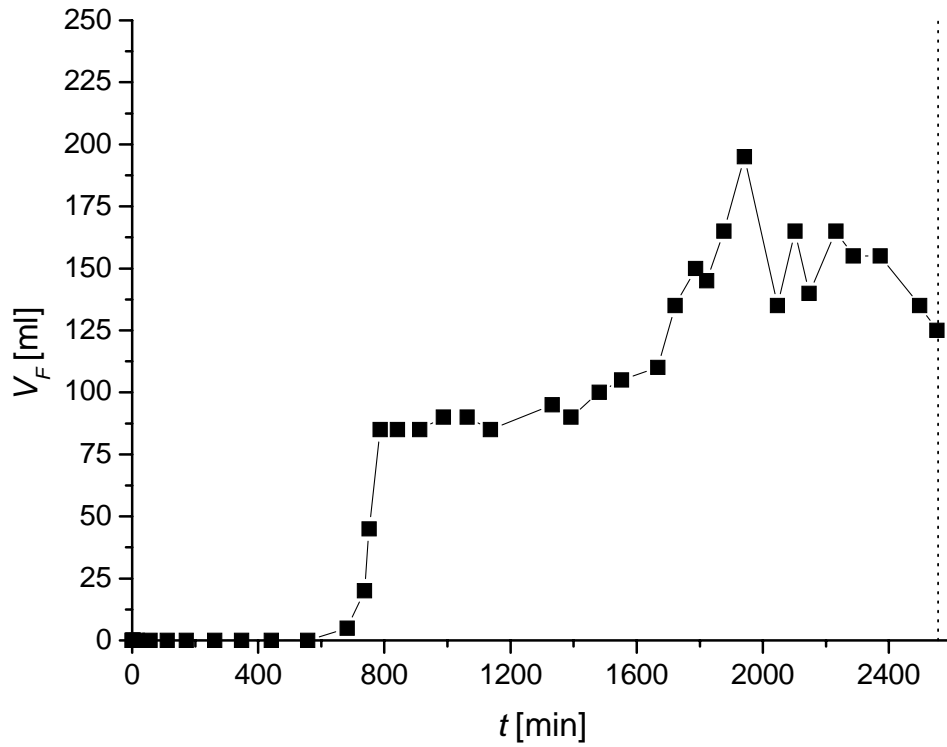


Abb. 14.11: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (APF130 + 5 Gew.-% HDK H15 + 5 Gew.-% MQ803)

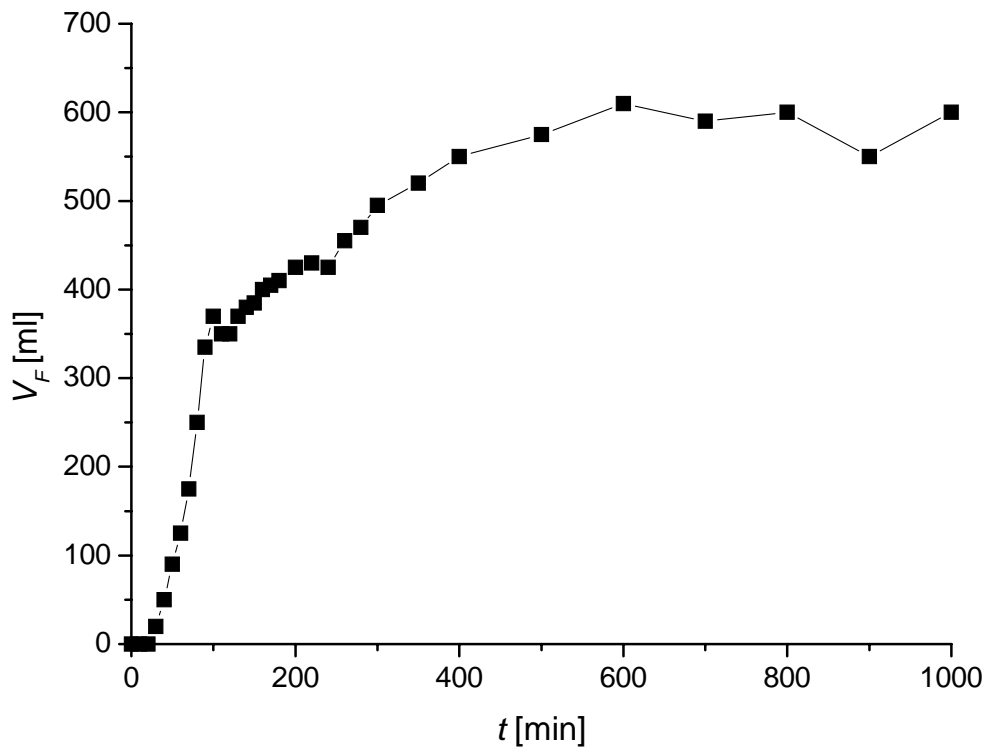


Abb. 14.12: $V_F(t)$ -Verlauf im System 100 ml 1 mM TX-100 + 100 ppm (APF130 + 5 Gew.-% HDK V15 + 5 Gew.-% MQ803)

14.4 Grenzflächenspannungsmessungen

	Luft	AK350	1,5% HDK V15/ AK350	1,5% MQ803/ AK350	1,5% HDK H15/ AK350	0,75% MQ803, 0,75% HDK V15/ AK350	APF130	1,5% HDK V15/ APF130	1,5% MQ803/ APF130	1,5% HDK H15/ APF130	0,75% MQ803, 0,75% HDK V15/ APF130
Luft		<i>21,2</i>	<i>20,5</i>	<i>19,5</i>	---	<i>20,0</i>	<i>28,1</i>	---	<i>23,1</i>	<i>27,3</i>	<i>25,7</i>
		<i>21,0</i>	<i>19,9</i>	<i>19,2</i>	---	<i>19,6</i>	<i>27,8</i>	---	<i>22,4</i>	<i>25,0</i>	<i>23,4</i>
Wasser	<i>72,9</i>	*)	*)	*)	*)	*)	<i>28,9</i>	<i>35,7</i>	<i>36,1</i>	<i>36,1</i>	<i>34,4</i>
	<i>72,9</i>	<i>38,0</i>	<i>31,3</i>	<i>32,4</i>	<i>31,0</i>	<i>32,5</i>	<i>28,3</i>	<i>35,5</i>	<i>35,3</i>	<i>35,7</i>	<i>33,7</i>
1 mM TX-100	<i>31,9</i>	<i>7,2</i>	---	<i>7,2</i>	<i>8,6</i>	<i>8,1</i>	<i>3,4</i>	<i>4,0</i>	<i>3,4</i>	<i>4,5</i>	<i>3,9</i>
	<i>31,9</i>	<i>5,0</i>	<i>5,7</i>	<i>5,3</i>	<i>5,1</i>	<i>5,1</i>	<i>2,6</i>	<i>3,0</i>	<i>3,3</i>	<i>3,3</i>	<i>2,8</i>
30 mM SDS	<i>35,7</i>	<i>13,2</i>	<i>15,0</i>	<i>11,8</i>	<i>18,4</i>	<i>17,2</i>	<i>9,6</i>	<i>9,3</i>	<i>10,0</i>	<i>9,5</i>	<i>9,5</i>
	<i>35,3</i>	<i>10,0</i>	<i>10,9</i>	<i>10,1</i>	<i>10,3</i>	<i>10,8</i>	<i>9,6</i>	<i>9,4</i>	<i>9,9</i>	<i>9,6</i>	<i>9,4</i>

*) wegen starker initialer Tropfendeformation nicht zuverlässig determinierbar

Tab. 14.1: Übersicht über nach der Methode des hängenden Tropfens bestimmte Grenzflächenspannungsmessungen; alle Angaben in [mN/m]; die initialen Werte sind in *kursiv*, die Gleichgewichtswerte normal gedruckt

14.5 Benetzungsverhalten durch Wasser oder Tensidlösungen an hydrophobierten Glasoberflächen in Silikonöl

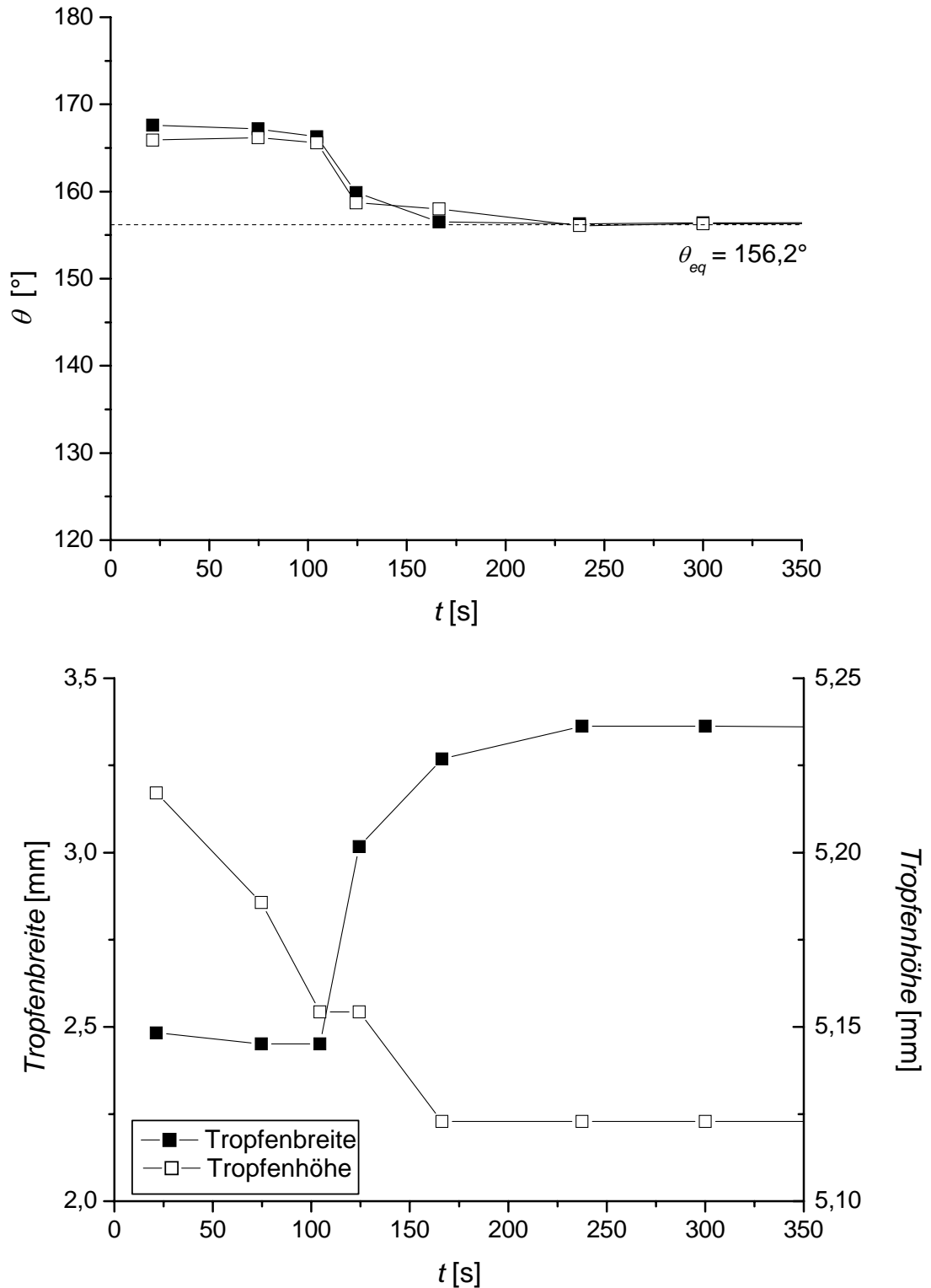


Abb. 14.13: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe (unten) von Tropfen aus 30 mM SDS auf mit AK350 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobiertem Glas in APF130; θ gemessen durch 30 mM SDS

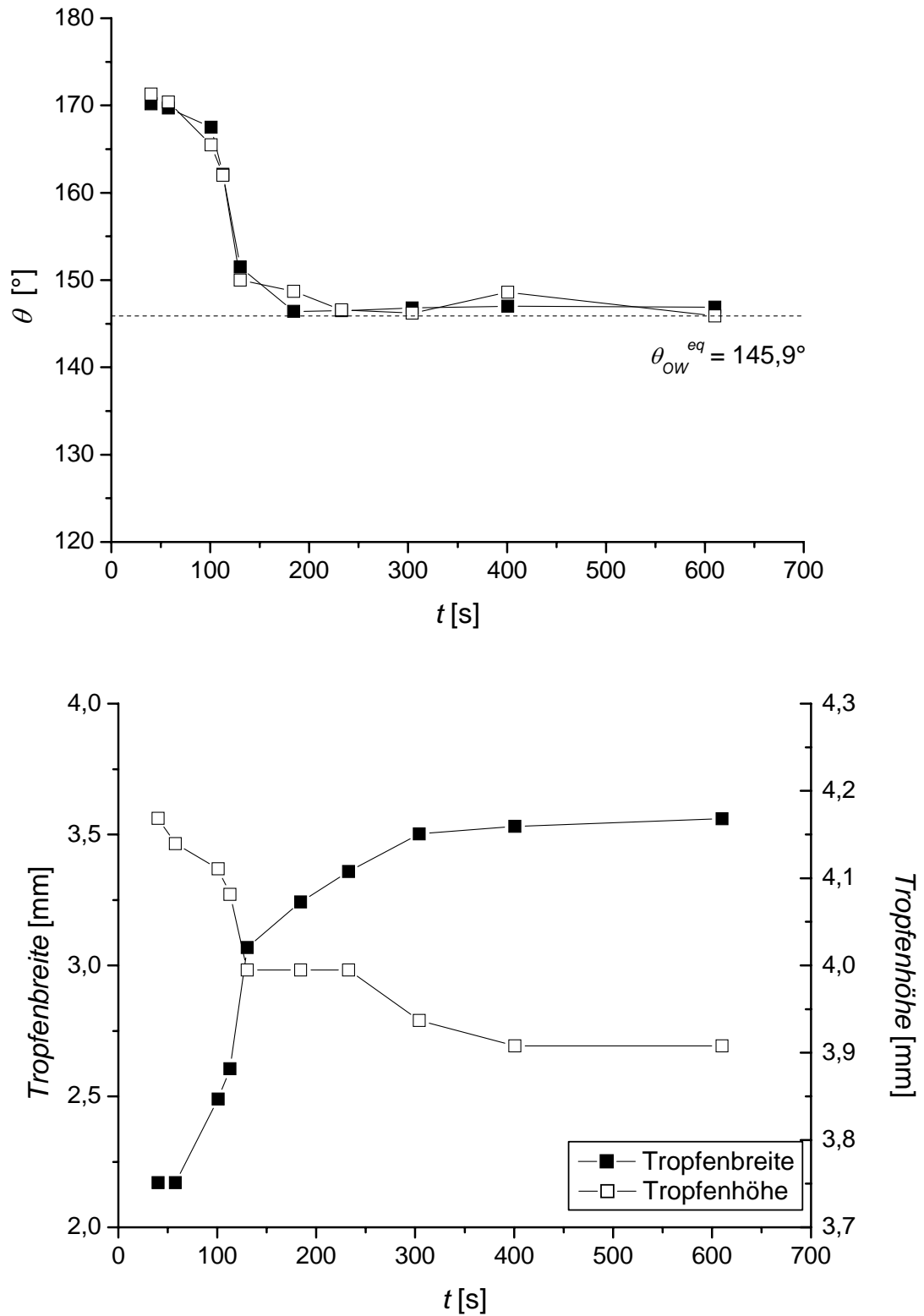


Abb. 14.14: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe (unten) von Tropfen aus 1 mM TX-100 auf mit AK350 + 10 Gew.-% MQ803 hydrophobiertem Glas in APF130; θ gemessen durch 1 mM TX-100

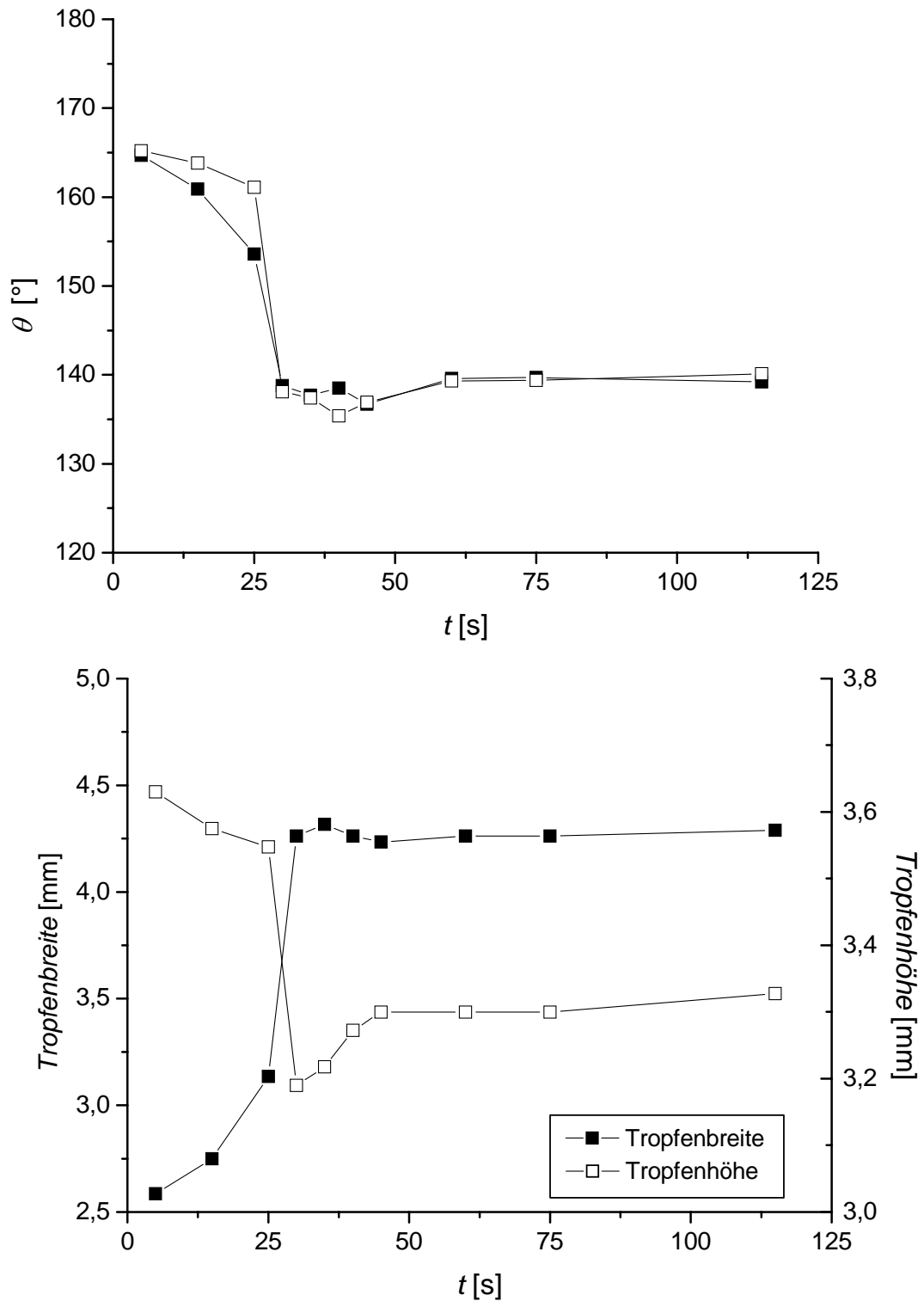


Abb. 14.15: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe (unten) von Tropfen aus Wasser auf mit APF130 hydrophobiertem Glas in APF130; θ gemessen durch Wasser

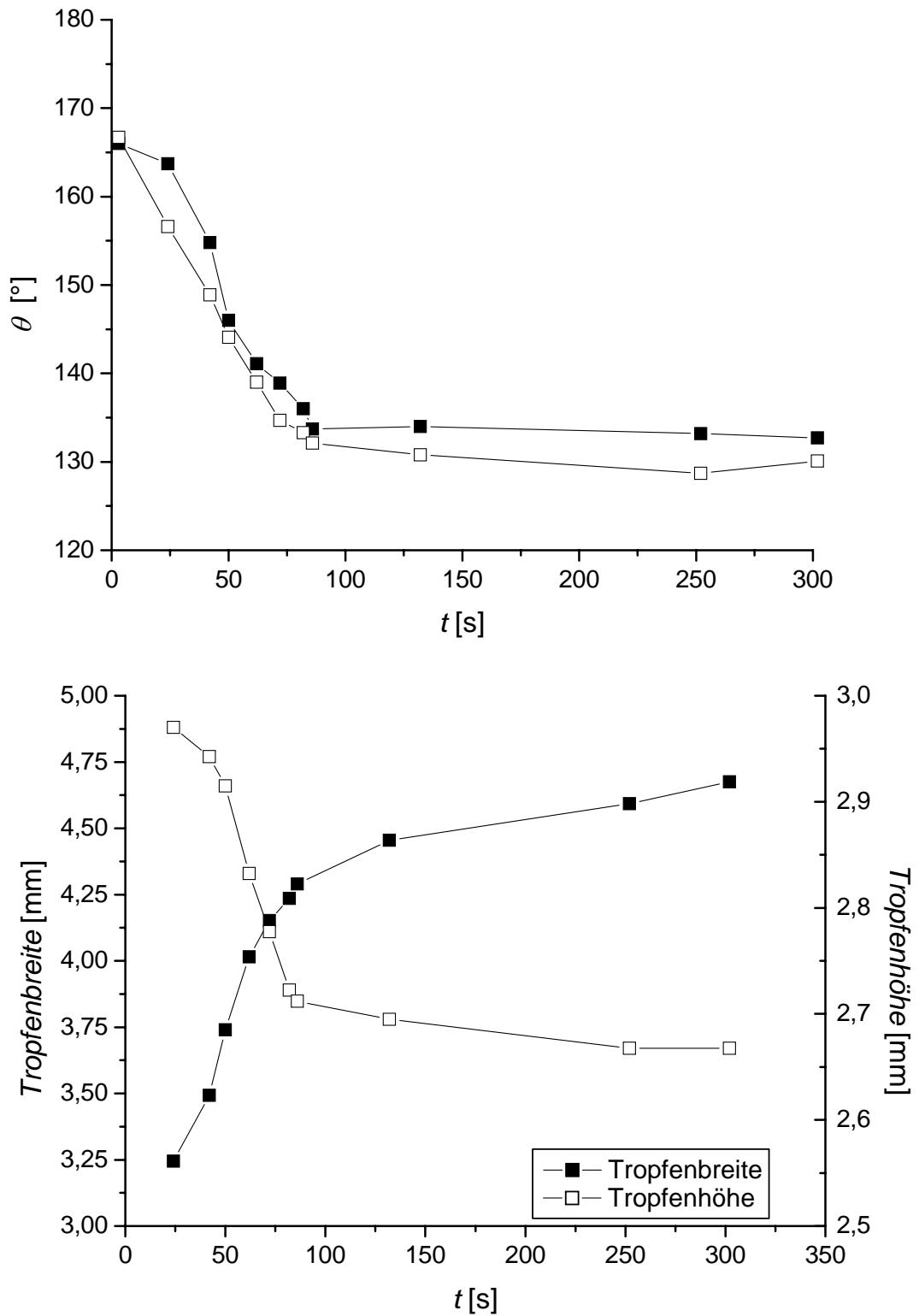


Abb. 14.16: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe (unten) von Tropfen aus 30 mM SDS auf mit APF130 hydrophobiertem Glas in APF130; θ gemessen durch 30 mM SDS

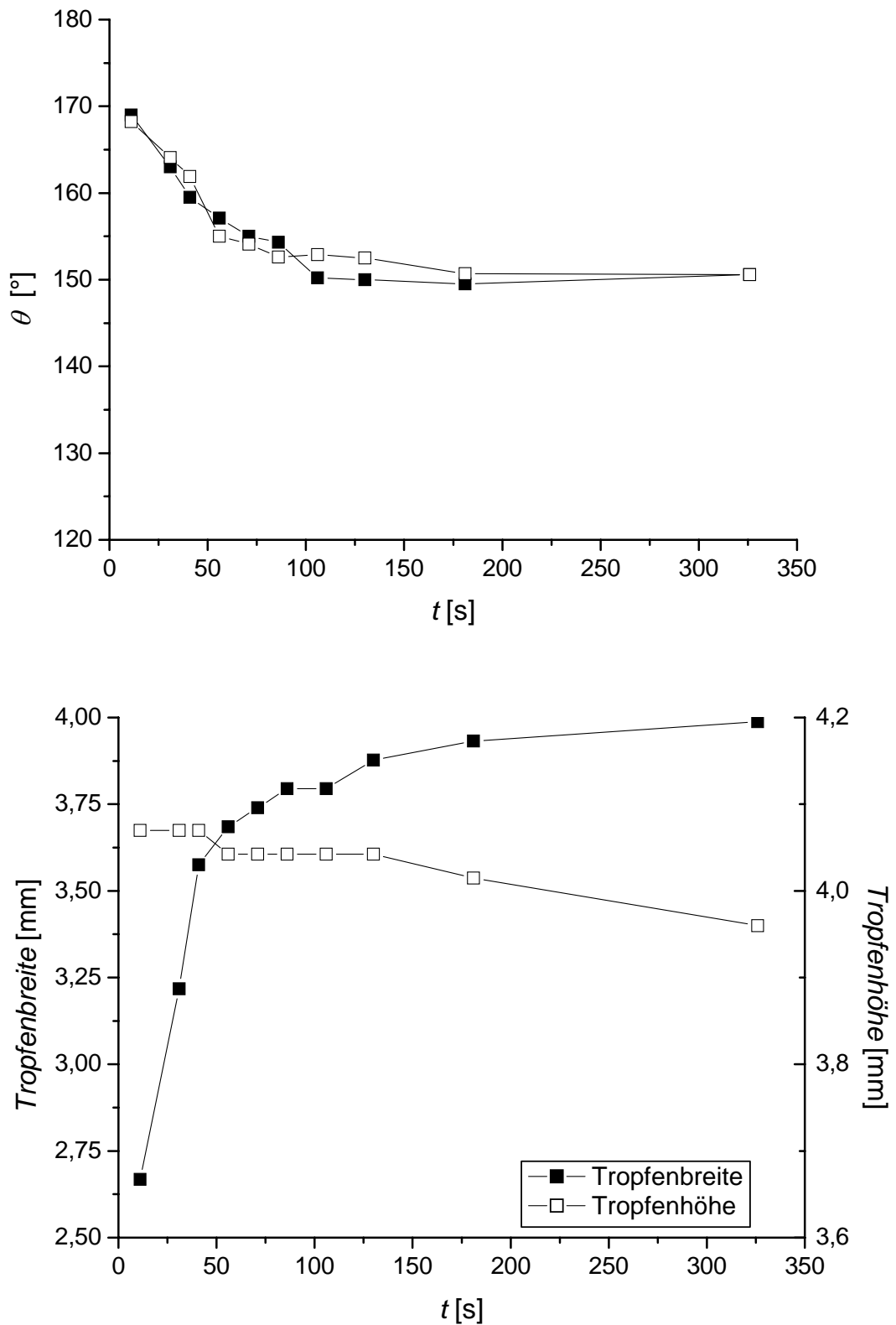


Abb. 14.17: Zeitliche Entwicklung von Kontaktwinkel (oben) sowie Tropfenbreite und -höhe (unten) von Tropfen aus 1 mM TX-100 auf mit APF130 hydrophobiertem Glas in APF130; θ gemessen durch 1 mM TX-100

14.6 Zum Spreitungs- und Schaumzerstörungsverhalten auf ebenen Schaumfeldern

	PDMS-System (AK350)			PPMS-System (APF130)		
	ν_S^{II} [mm ² /s]	$t_{3/4}$ [s]	Schaum- zerstörung ^{*)}	ν_S^{II} [mm ² /s]	$t_{3/4}$ [s]	Schaum- zerstörung ^{*)}
ohne Compound	---	2523	0	---	2523	0
reines Öl	791	1386	0	14	2209	0
5 Gew.-% HDK H15 (ΔT)	1587	634	+	64	1733	+
5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	1871	240	+	673	354	+
5 Gew.-% HDK H15 + 5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	1771	37	++	1543	7	+++
10 Gew.-% MQ803	746	170	+	1014	121	+
10 Gew.-% MQ803 (ΔT)	2683	3	+	1219	73	++
10 Gew.-% B1100	412	1710	0	864	1611	0
10 Gew.-% B1100 (ΔT)	1195	1660	0	738	403	(+)
10 Gew.-% BS1321	99	1660	0	15	1554	0
10 Gew.-% BS1321 (ΔT)	1329	1300	0	7	1518	(+)

^{*)} gemäß den Beobachtungen im Kugelschaumsystem

Tab. 14.2: Zusammenfassung ausgewählter Kenngrößen zu den Spreitungs- und Schaumzerstörungsversuchen ebener Schaumfelder in Kugelschaumsystemen

$t_{3/4}$ [s]	Schaumzerstörung
PDMS-System	
> 1000	0
100 - 1000	+
< 100	++
PPMS-System	
> 1500	0
100 - 1500	+
10 - 100	++
< 10	+++

Tab. 14.3: Orientierende Korrelation zwischen $t_{3/4}$ und der zu erwartenden Schaumzerstörung in Kugelschaumsystemen

14.7 Dynamische Lichtstreuung

Die für eine Berechnung des hydrodynamischen Radius der dispergierten Spezies notwendigen Daten der Brechungsindices n_D^{20} sowie der Viskositäten η der vermessenen Compounds sind in Tab. 10.1, Tab. 10.2 sowie Tab. 14.4 und Tab. 14.5 tabelliert. Die Brechungsindices wurden mit Hilfe eines Abbé-Refraktometers des Typs *Leica Mark II Plus* ermittelt.

AK 350 + ...	n_D^{20}
5 Gew.-% HDK H15 (ΔT)	1,4059
5 Gew.-% HDK V15 (ΔT)	1,4062
5 Gew.-% MQ803	1,4052
5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	1,4053
5 Gew.-% HDK H15 + 5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	1,4067
5 Gew.-% HDK V15 + 5 Gew.-% MQ803 (ΔT)	1,4067

Tab. 14.4: Brechungsindices n_D^{20} von Silikonöl-Compounds auf der Grundlage des PDMS-Öls AK350

APF130 +	n_D^{20}
10 Gew.-% MQ803	1,4960
10 Gew.-% MQ803 (ΔT)	1,4962

Tab. 14.5: Brechungsindices n_D^{20} von Silikonöl-Compounds auf der Grundlage des PPMS-Öls APF130

Die per DLS-Messungen erhaltenen Korrelationsfunktionen sind in Abb. 14.18 – Abb. 14.21 präsentiert.

Evaluiert man die erhaltenen Korrelationsfunktionen mit Hilfe der für die vorliegenden Systeme bestgeeigneten Fitmethoden (exponentiell, doppelt exponentiell, kontinuierlich), gelangt man zu den in Tab. 14.6 und Tab. 14.7 präsentierten Werten für die hydrodynamischen Durchmesser d_H der in den vermessenen Dispersionen vorliegenden Partikel.

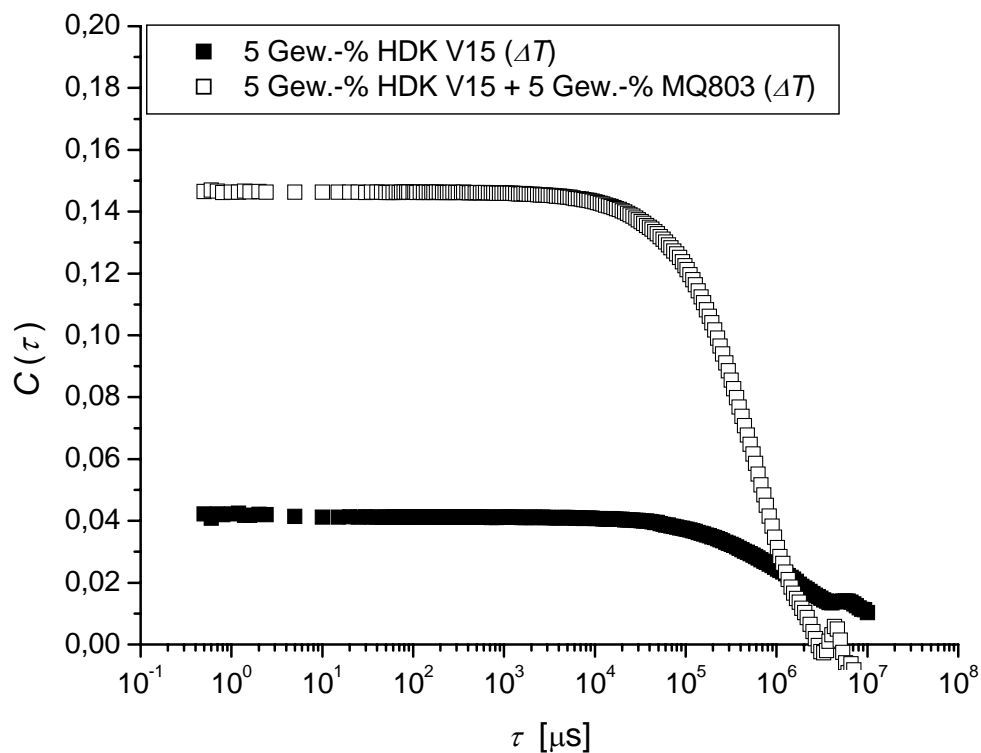


Abb. 14.18: Korrelationsfunktionen der DLS-Messungen in den Systemen AK350 + HDK V15 (ΔT) bzw. AK350 + HDK V15/ MQ803 (ΔT)

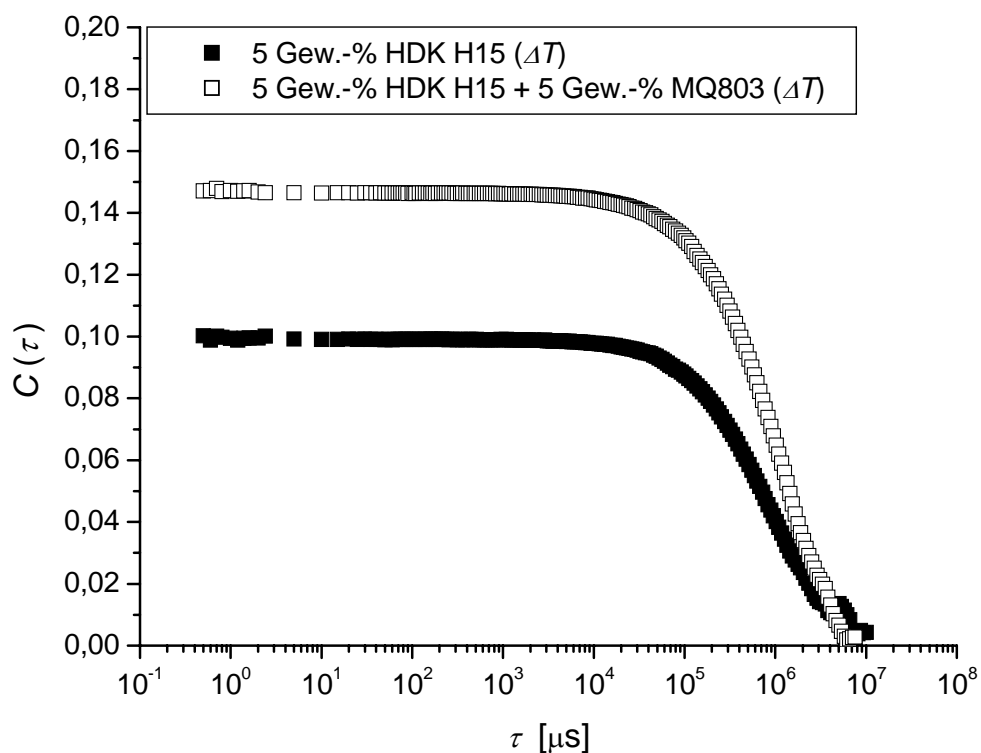


Abb. 14.19: Korrelationsfunktionen der DLS-Messungen in den Systemen AK350 + HDK H15 (ΔT) bzw. AK350 + HDK H15/ MQ803 (ΔT)

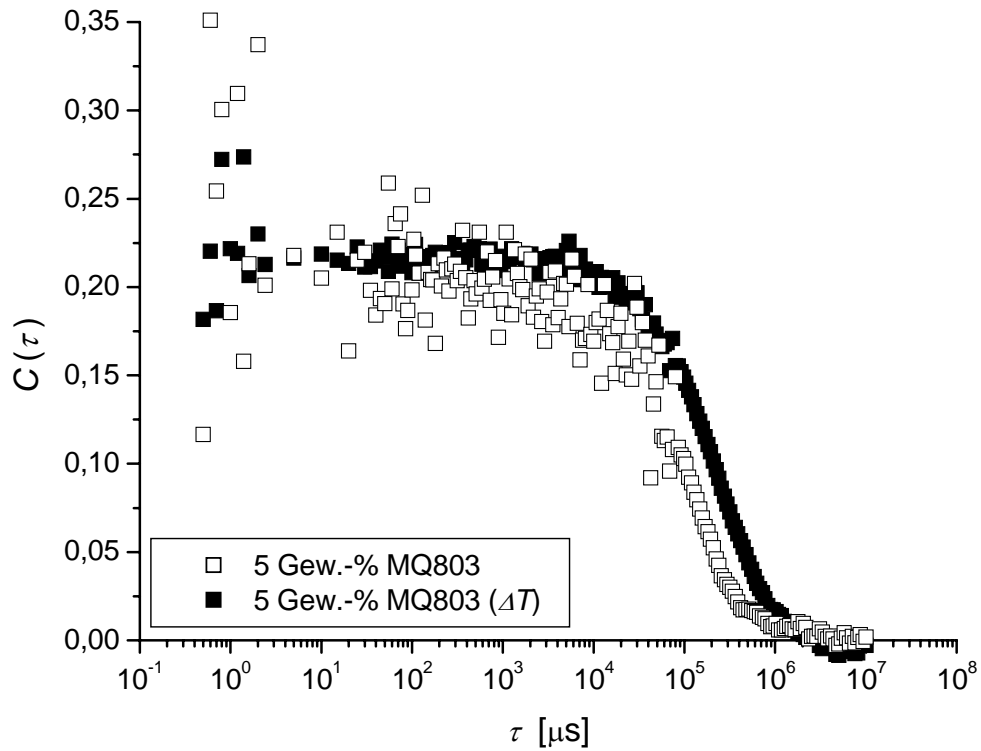


Abb. 14.20: Korrelationsfunktionen der DLS-Messungen in den Systemen AK350 + MQ803 bzw. AK350 + MQ803 (ΔT)

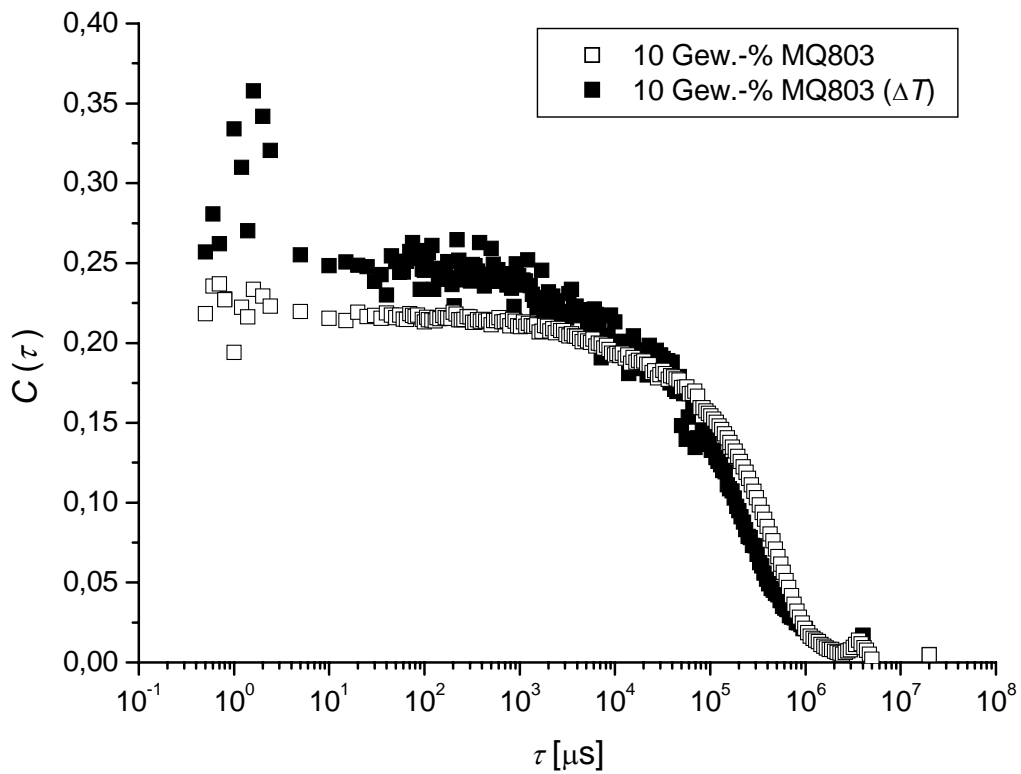
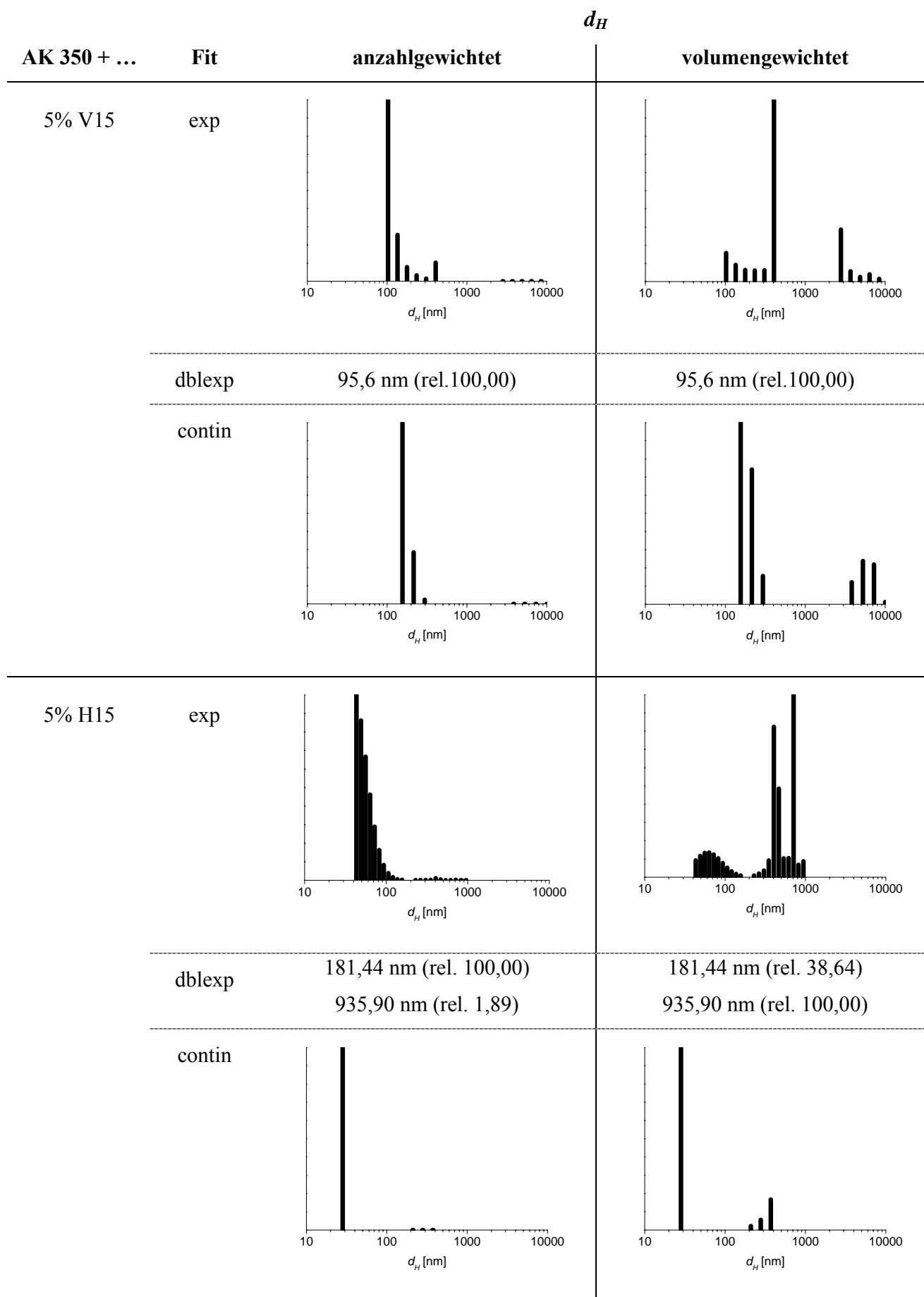
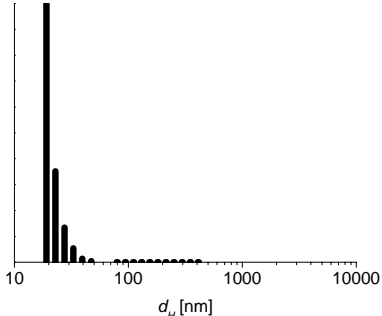
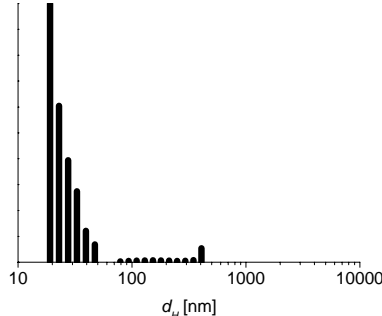
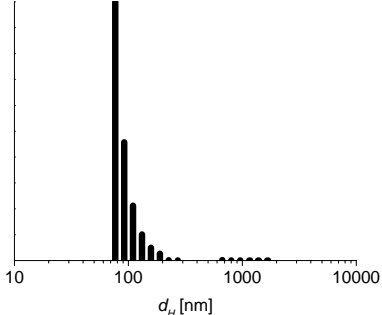
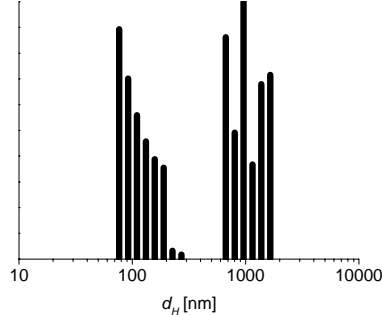
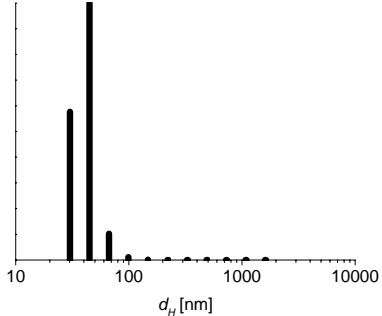
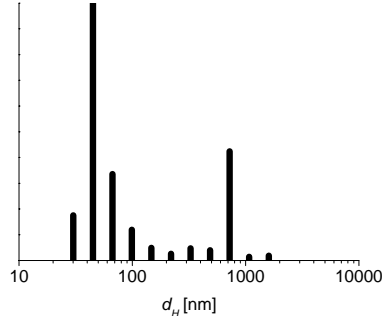
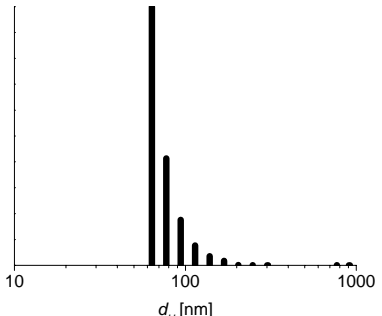
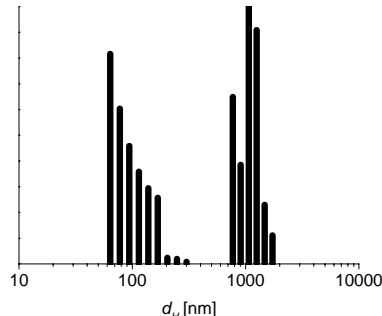
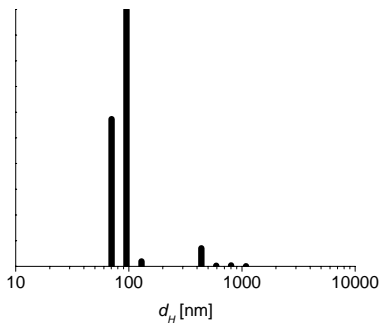
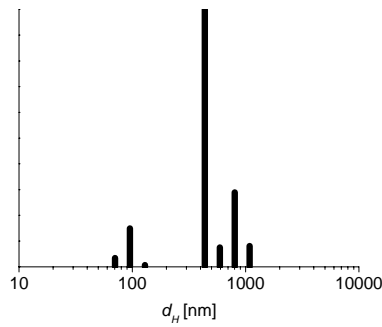
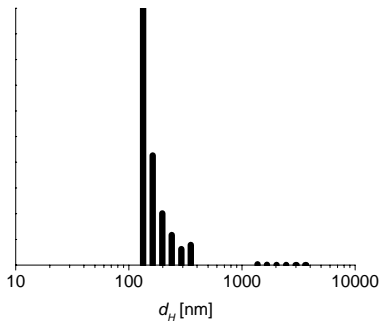
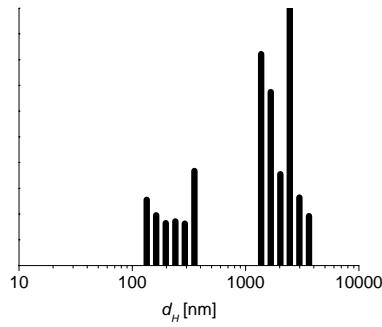
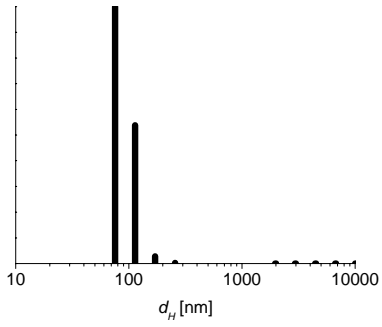
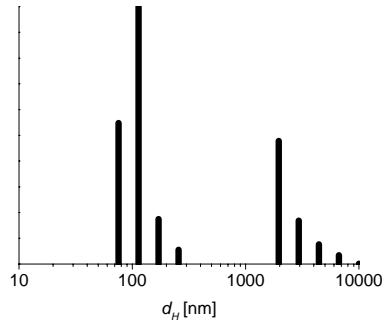


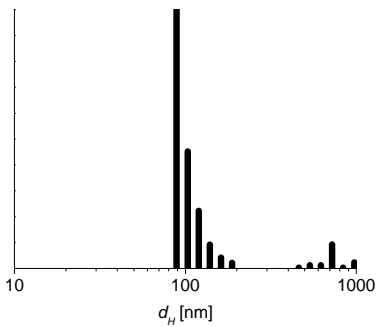
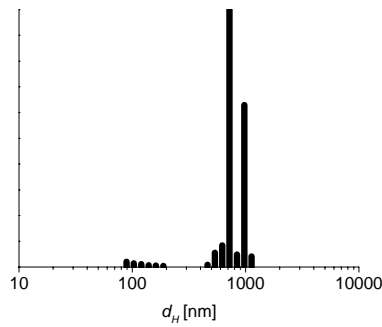
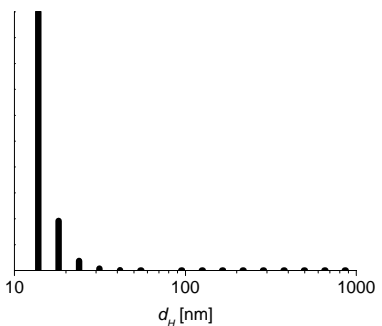
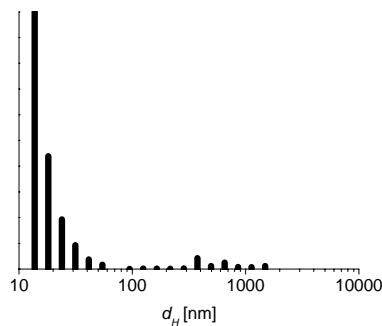
Abb. 14.21: Korrelationsfunktionen der DLS-Messungen in den Systemen APF130 + MQ803 bzw. APF130 + MQ803 (ΔT)



5% MQ803	exp		
	dblexp	84,58 nm (rel. 100,00)	84,58 nm (rel. 100,00) 1179,2 nm (rel. 9,65)
	contin	<i>keine sinnvollen Resultate</i> 1,00 nm (rel. 100,00) 1,70 nm (rel. 4,10)	<i>keine sinnvollen Resultate</i> 1,00 nm (rel. 100,00) 1,70 nm (rel. 20,24)
5% MQ803 (ΔT)	exp		
	dblexp	135,72 nm (rel. 100,00)	135,72 nm (rel. 89,90) 1829,51 nm (rel. 100,00)
	contin		
5% H15 + 5% MQ803	exp		

dblexp		79,27 nm (rel. 100,00) 706,89 nm (rel. 0,82)	79,27 nm (rel. 17,12) 706,89 nm (rel. 100,00)
contin			
5% V15 + 5% MQ803			
exp			
dblexp		124,39 nm (rel. 100,00)	124,39 nm (rel. 100,00) 4656,17 nm (rel. 8,73)
contin			

Tab. 14.6: Auswertungen der Autokorrelationsfunktionen in PDMS-Compounds

APF130 + ...	Fit	d_H	
		anzahlgewichtet	volumengewichtet
10% MQ803	exp		
	dblexp	<i>nicht konvergent</i>	<i>nicht konvergent</i>
	contin	3,16 nm (rel. 100,00)	3,16 nm (rel. 100,00)
10% MQ803 (ΔT)	exp		
	dblexp	2,57 nm (rel. 100,00)	2,57 nm (rel. 100,00)
	contin	5,62 nm (rel. 100,00)	5,62 nm (rel. 100,00)

Tab. 14.7: Auswertungen der Autokorrelationsfunktionen in PPMS-Compounds

DANKSAGUNG

Mein vornehmlicher Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Gerhard Platz* für sein immerwährendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und seine zahlreichen Hilfestellungen bei deren Durchführung, seine stete Diskussionsbereitschaft in wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Fragestellungen sowie das angenehme Arbeitsklima, das sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Weiterhin möchte ich Herrn *Prof. em. Dr. Heinz Hoffmann* sowie Herrn *Dr. Holger Rautschek* für deren freundlichen wissenschaftlichen Austausch sowie die wertvollen Gedankenanstöße, Ideen und Informationen danken.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls – *Christa Bächer, Roswitha Hammel, Karlheinz Lauterbach, Ute Meyer* und *Christine Thunig* – gebührt mein Dank für deren uneingeschränkte Hilfsbereitschaft in jedweden Angelegenheiten des Arbeitsalltags.

Sämtlichen Praktikanten und studentischen Hilfskräften danke ich für deren tatkräftige Mitarbeit.

Mein Dank sei weiterhin Herrn *Bernd Deibl* ausgesprochen, der in mir durch seine außerordentlich gewinnbringende Didaktik die Initialzündung zu fortwährender Neugier für die Chemie ausgelöst hat.

Besonderer Dank gilt nicht zuletzt *meinen Eltern* für deren stetige Unterstützung während Studium und Promotion.

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich weder an der Universität Bayreuth noch an einer anderen Hochschule versucht habe, eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, 27. September 2006

Christian Fehn